JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 145

MIT 23 FIGUREN IM TEXT

1 9 3 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 B

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 145

(Neue Folge)

Heft 1—2

(3. April 1936)

Seite

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium des Staatsinstituts für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.).

A. L. Klebansky, A. S. Wolkenstein und A. Orlowa: Zur Synthese des α,β-Dichlorbutadiens und seine Polymerisation 1

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

W. Ruziczka und K. Kürschner: Zur Acidität des Fichtennitrolignins 18

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg.

Wilhelm Huntenburg: Über die Neutralstoffe, die bei der Tschitschibabinschen Synthese des β-Kollidins entstehen 23

Mitteilung aur dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deußen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. XI. Abhandlung 31

Aus den Arbeiten des Analytischen Laboratoriums des Woroschilow-Forschungsinstituts für Halbprodukte und Farbstoffe, Moskau (U.S.S.R.).

K. G. Misutsch: Die Nebenreaktionen bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe. Über die Rolle des zweiwertigen Eisensalzes im Reduktionsprozeß 60

Heft 3—9

(25. Mai 1936)

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz: Die neuere Harnsäurechemie, Tatsachen und Erklärungen 65

Seite

Wilhelm Huntenburg-Regensburg: Ist die Methylgruppe am Benzolkern positiv oder negativ? 229

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.
F. Adickes: Über die Herstellung einiger Säureester, II 235

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.
P. Pfeiffer und H. Pfitzner: Hochatomare Nebenvalenzringe mit meta- und para-Kondensation . . 243

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität Jena.
Karl Gleu und Walter Jagemann: Die Einwirkung von Jodmonochloridlösung auf heterocyclische Basen 257

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.
Fritz Vorsatz: Über eine Verbesserung der Synthese von Oxyzimtsäuren 265

Burckhardt Helferich und Fritz Vorsatz: Die β-d-Glucoside der Kaffeesäure und der Ferulasäure 270

Heft 10—12

(6. Juli 1936)

Mitteilungen aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl. Japanischen Universität Kyoto.
Karl Lauer und Masao Horio: Die Absorptionsspektren der Oxy-anthrachinone in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit 12 Figuren 273

Karl Lauer und Ki-ichi Irie: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XVI. Mitteilung: Die Konstitution der 1,9-Benzanthron-6-sulfosäure und die Kinetik der Benzanthronsulfurierung. Mit 2 Figuren . . 281

Karl Lauer und Yoshio Hirata: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XVII. Mitteilung: Über die Wirkung von Bisulfaten bei der Sulfurierung. Mit 1 Figur 287

Mitteilung aus dem Organ. und Pharmazeut.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn).
V. Bruckner und A. Krámli: Über eine neue Synthese von Abkömmlingen des 3-Methyl-isochinolins 291

Mitteilung aus der biochemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Deutschen Universität in Prag.
Konrad Bernhauer, Paul Müller und Franz Neiser: Über die Kondensation aromatischer Methylketone. Mit 1 Figur 301

Seite

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Konrad Funke und Jovan Ristic: Zur Kenntnis des Chrysens, III 309

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehyds 313

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

E. Müller und A. Freytag: Untersuchungen über n-Butylester von Thiolsäuren 318

Mitteilungen aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England.

E. Friedmann: Fettaromatische ungesättigte Ketone. I. α-Methyl-α′-anisalaceton und α-Äthyl-α′-anisalaceton. Mit 1 Figur 321

E. Friedmann und W. E. van Heyningen: Fettaromatische ungesättigte Ketone. II. α[1-Methylbenzal]-α′-benzalaceton und Bis-[1-Methylbenzal]-aceton . . 337

E. Friedmann: Fettaromatische ungesättigte Ketone. III. Polymorphie der 4-Methoxy-cinnamoyl-brenztraubensäureäthylester. Mit 6 Figuren 341

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 145, Heft 1—2 3. April 1936

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium des Staatsinstituts für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.)

Zur Synthese des α, β-Dichlorbutadiens und seine Polymerisation

Von **A. L. Klebansky, A. S. Wolkenstein** und **A. Orlowa**

(Eingegangen am 20. September 1935)

Das Studium der Polymerisationsgeschwindigkeit der Dienkohlenwasserstoffe und deren Substituierten besitzt großes Interesse vom theoretischen wie vom praktischen Standpunkt. Es ist Carothers[1]) und seinen Mitarbeitern gelungen, eine Reihe von Synthesen in der Butadienreihe auszuführen und die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Struktur der Ausgangsverbindungen festzustellen. Auf diese Weise vermochte er die Wirkung der Radikale und deren Stellung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit weitgehend aufzuklären. Es wurde festgestellt, daß sämtliche Radikale in β- oder γ-Stellung die Polymerisationsgeschwindigkeit begünstigen, und zwar zunehmend in folgender Reihenfolge:

CH_3, C_6H_5, Cl, Br, J, β, γ-Dichlor.

Setzt man die Polymerisationsgeschwindigkeit des Isoprens gleich Eins, so erhält man folgende Vergleichsdaten für verschiedene Butadienderivate:

Verbindung	Polymerisationsgeschwindigkeit
Isopren	1
Chloropren . . .	700
Bromopren . . .	1000
β-Jodbutadien . .	1500
β, γ-Dichlorbutadien	2000

Außer der Natur der Substituenten ist deren Stellung im Moleküle von hervorragender Bedeutung sowohl für die Ge-

[1]) In. Eng. Chem. **1**, 30 (1934).

schwindigkeit der Polymerisation, wie für die Beschaffenheit der Polymeren. Der Eintritt eines Substituenten in α-Stellung vermindert die Geschwindigkeit der Polymerisation beträchtlich. Nach Carothers[1]) Angaben übertrifft die Polymerisationsgeschwindigkeit des α-Chlorbutadiens die des Isoprens nur um das 7-fache; das dabei erhaltene Produkt ist zwar elastisch, leider aber von äußerst geringer Reißfestigkeit. Dagegen übertrifft die Geschwindigkeit der Autopolymerisation des β-Chlorbutadiens die des Isoprens um das 700-fache, und das gewonnene Polymer zeichnet sich durch große Festigkeit aus.

Das Analogon des α-Chlorbutadiens, nämlich das α-Brombutadien, das von Wilstätter[2]) auf synthetischem Wege erhalten wurde, ergibt bei Polymerisation ein harziges, jedoch kein kautschukartiges Produkt. Durch Carothers Arbeiten ist es festgestellt worden, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit beim Eintritt eines zweiten Halogens in die Moleküle beträchtlich zunimmt. Aus der Untersuchung der von Carothers dargestellten zwei- und dreifach substituierten Diene, – des β,γ-Dichlorbutadiens und des α,β,γ-Trichlorbutadiens –, wurde eine ganze Reihe von interessanten Folgerungen gezogen. Die Polymerisation des β,γ-Dichlorbutadiens übertrifft zwar an Geschwindigkeit diejenige des Isoprens um das 2000-fache, jedoch ist das Polymere nicht kautschukartig, sondern stellt eine weiße, trübe, kompakte, unplastische und unelastische Masse dar. Die Polymerisation des Trichlorbutadiens steht der des Dichlorbutadiens an Geschwindigkeit beträchtlich nach; es bildet sich ein weiches und lockeres Polymeres. Durch die Synthese des α,β-Dichlorbutadiens beabsichtigten wir ein neues dihalogeniertes Butadien zu erhalten, das uns einen neuen Kautschuk mit zwei Halogenen im Grundmolekül liefern sollte. Dieser sollte dann in mehreren Hinsichten neue Eigenschaften besitzen. Wenn man die Eigenschaften eines α-Chlorbutadiens mit denjenigen eines β-halogensubstituierten vergleicht, durfte man erwarten, daß das α,β-Dichlorbutadien zwischen ihnen eingeordnet werden müßte. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des α,β-Dichlorbutadiens würde wohl der des Chloroprens

[1]) Amer. Chem. Soc. **5**, 2004 (1933).
[2]) Ber. **40**, 3979 (1907).

etwas nachstehen, da sie durch das α-ständige Chlor verringert werden sollte. Bezüglich der Beschaffenheit des Polymeren war die Voraussage schwierig. Es war fraglich, ob es seinen Eigenschaften nach zwischen dem α- und dem β-Chlorbutadien einzureihen sein würde (möglicherweise konnte das Polymere weicher und elastischer sein), oder ob es dem Vorhandensein zweier Halogene zufolge ganz anders beschaffen sein würde (es könnte von beträchtlicher Härte sein); in diesem Falle würde das Polymere das Ebonit ersetzen können, das vorläufig aus Chloropren nicht hergestellt worden ist.

Zur Synthese des α,β-Dichlorbutadiens aus Monovinylacetylen haben wir folgendes einfache Verfahren angewendet. Zunächst wurde durch die Einwirkung von Na- oder K-Hypochlorit, Chlor-1-vinyl-2-acetylen dargestellt. Dieses Monochlorid wurde unter besonderen Reaktionsverhältnissen mit HCl zur Reaktion gebracht, um das Dichlor-1,2-butadien-1,3 zu gewinnen. Dieses Verfahren besaß insofern noch besonderes Interesse, als auch das Zwischenprodukt dieser Synthese — das Chlor-1-vinyl-2-acetylen — zur Zeit, da wir unsere ersten Versuche anstellten, noch unbekannt war[1]).

Es war ferner von Interesse, den Einfluß festzustellen, den der Eintritt eines Halogens in die Vinylacetylengruppe auf den Verlauf der Polymerisation ausübt. Wie es sich aus den angestellten Vergleichsversuchen erwiesen hat, polymerisiert sich das Chlor-1-vinyl-2-acetylen erheblich schneller als Monovinylacetylen. Anders gesagt: die Polarität des Chlors begünstigt den Verlauf der Polymerisation. Ganz allgemein sollte man sich mit der Bestimmung der Dipolmomente dieser Kohlenwasserstoffe befassen, um die Frage über den Einfluß, den der Substituent und seine Stellung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausübt, aufzuklären. Nur auf diesem Wege wird es möglich sein, einen Einblick in die Bedeutung der

[1]) Einige Monate vor der Veröffentlichung der Arbeit der amerikanischen Forscher Carothers und Jacobson [Journ. Am. Chem. Soc. 4669 (1933)] hatten wir bereits jene Synthese ausgeführt. Die Eigenschaften des von den Amerikanern gewonnenen Produktes sind aber nicht ganz ausführlich beschrieben; außerdem sind die von ihnen erhaltenen Ausbeuten gering und überschreiten 10% nicht. Genaueres siehe im experimentellen Teil vorliegender Mitteilung.

Polarität des Substituenten für den Verlauf der Polymerisation zu gewinnen.

Zu Beginn unserer Arbeit versuchten wir, die Darstellung des Dichlor-1,2-butadiens-1,3 in einer Phase durchzuführen, indem wir Monovinylacetylen mit $SbCl_5$ — in Gegenwart von $SbCl_3$ — behandelten, analog dem Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen aus Acetylen[1]). Da sämtliche Versuche fehlschlugen, versuchten wir, das Dichlorid dadurch herzustellen, daß wir $CuCl_2$, das mit CuCl und NH_4Cl versetzt war, einwirken ließen.

Durch besondere Versuche hatten wir nämlich festgestellt, daß beim Durchleiten von Acetylen bei 50—80° C durch eine konz. wäßrige Lösung des erwähnten Katalysators die Bildung des Dichloräthylens auf Kosten des Chlors des $CuCl_2$ erfolgt, wobei letzteres sich zu CuCl reduziert[2]).

Das $CuCl_2$ kann auch durch $FeCl_3$ ersetzt werden. Dabei bildet sich ebenfalls Dichloräthylen aus Acetylen unter Reduktion des $FeCl_3$ zu $FeCl_2$.

Auf Grund dieser Ergebnisse mußte man erwarten, daß Monovinylacetylen durch den erwähnten Katalysator in α,β-Dichlorbutadien übergehen würde, indem sich das Chlor des $CuCl_2$ an die Acetylenbindung anlagerte. Unsere Vermutung wurde aber nicht gerechtfertigt. Ungeachtet der Abänderung der Reaktionsverhältnisse, der Konzentration und der Molarverhältnisse, der Reaktionsdauer, der Temperatur und Verdünnung mittels indifferenter Gase gelang es nicht, einigermaßen beträchtliche Ausbeuten an reinem Dichlor-1,2-Butadien-1,3 zu erhalten, obwohl dessen Vorhandensein zweifellos festgestellt wurde. Neben α,β-Chlorbutadien erhielten wir ein Gemisch von Produkten mit höherem Chlorgehalt; außerdem bildete sich auch ein Tetrameres des Acetylens in beträchtlicher Menge. Leider gelang es nicht, das gewonnene Gemisch zu trennen und reine Bestandteile daraus zu isolieren. Daher erwies es sich als zweckmäßig, den Prozeß in den oben beschriebenen zwei Stadien durchzuführen, wurde hierbei doch ein reines Produkt erhalten.

---

[1]) Chem. Industr. 25, I, 22 (1931).
[2]) J. A. Niewland, In. Eng. Chem. 7, 853 (1935).

Experimentelles

Anfänglich wurden die Versuche der Darstellung von Dichlorvinylacetylen unter folgenden Verhältnissen durchgeführt.

Das Monovinylacetylen wurde langsam durch $SbCl_5$, im Gemisch mit $SbCl_3$, geleitet.

Sodann wurden $SbCl_5$ und $SbCl_3$ in Chloroform gelöst in einen Kolben eingetragen, der mit einem Rührer versehen war; das Monovinylacetylen, ebenfalls in Chloroform gelöst, wurde tropfenweise, aus einem Tropftrichter zugegeben. In manchen Fällen wurde die Reaktion unter Abkühlen mittels Eis ausgeführt.

Ungeachtet ihrer Verschiedenartigkeit ergaben sämtliche Versuche ein stark verkohltes Produkt; Dichlor-1,2-Butadien-1,3 wurde nicht erhalten.

Als anderes chlorierendes Agens wurde sodann $CuCl_2$ im Gemisch mit CuCl und NH_4Cl verwendet. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß aus Acetylen durch diesen Katalysator bei 50—80° vorwiegend Dichloräthylen erhalten wird; letzteres destillierte fast völlig im Temperaturbereich 45—48°. Dabei wurde der ursprünglich dunkelgefärbte Katalysator hellgelb, was auf den Übergang von $CuCl_2$ in CuCl zurückzuführen ist.

Ferner wurde das $CuCl_2$ durch $FeCl_3$ im Gemisch CuCl und NH_4Cl ersetzt. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: in ein mit Porzellankügelchen beschicktes Reaktionsgefäß wurde ein Katalysator eingetragen, der aus 60 g NH_4Cl, 70 g CuCl, 50 g $FeCl_3$ und 100 g H_2O bestand. Das Gemisch wurde unter Erwärmen gelöst und dann das Acetylen bei 85° mit einer Geschwindigkeit von 25 l/St. $2^1/_2$ Stunden lang durchgeleitet. Da die Lösung sich dann entfärbt hatte und die Reaktion zum Stillstand kam, setzte man noch eine Lösung hinzu von Zusammensetzung: CuCl = 50 g, NH_4Cl = 50 g, $FeCl_3$ = 120 g und H_2O = 120 g, wonach die Reaktion wieder auflebte und anhielt.

Das erhaltene Dichloräthylen destillierte bei 45—48°, D = 1,239. Es sei darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten mit $FeCl_3$ geringer waren als mit $CuCl_2$; auch ist die Aktivität des Eisenkatalysators um ein Beträchtliches schwächer.

Versuche zur Chlorierung von Monovinylacetylen

Es wurde versucht das Monovinylacetylen analog dem Acetylen zu chlorieren, und zwar ließen wir es als Dampf durch eine Lösung von $CuCl_2$, $CuCl$, NH_4Cl in H_2O durchströmen, wobei die Reaktionsprodukte mit dem Überschuß des Monovinylacetylens abdestillieren; dabei wurde zur schleunigen Entfernung des Produktes aus der Reaktionszone evakuiert.

Wir haben Temperatur, Kontaktdauer, Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten der chlorierenden Lösung variiert; in allen Fällen entstand ein Gemisch von (Dichlorbutadien und Tetrameren des Acetylens), das in weiteren Temperaturbereichen siedete. Manchmal befand sich darin auch Tetrachlorbutadien.

Zwar entsprachen einzelne Fraktionen, der Analyse nach, dem Dichlorbutadien, aber die Ausbeute daran war verhältnismäßig gering, und es gelang nur in wenigen, schlecht reproduzierbaren Versuchen, es in reinem Zustande zu erhalten.

Die Versuche, aus dem Gemische das Dichlorbutadien als Kondensationsprodukte mit dem Maleinsäureanhydrid zu isolieren, schlugen fehl. Bei der Oxydation einer der Analyse gemäß dem Dichloride entsprechenden Fraktion mit alkalischem $KMnO_4$ wurde Oxalsäure nachgewiesen (Schmp. 101°), wodurch die Dienbindung bestätigt wurde.

Das Produkt polymerisiert sich bei Raumtemperatur, wobei es sich in eine gelartige Masse umwandelt. Jedoch sind diese Versuche als zufällig anzusehen.

Angesichts dieser unbefriedigenden Ergebnisse wandten wir uns folgendem Verfahren zur Darstellung von α,β-Dichlorbutadien zu: Durch Einwirkung von Na- oder des K-Hypochlorits auf Monovinylacetylen wird der Acetylenwasserstoff durch Chlor ersetzt, und es entsteht Chlor-1-vinyl-2-acetylen, an dieses wird HCl in Gegenwart von CuCl und NH_4Cl als Katalysatoren angelagert.

$$NaOCl + C_4H_4 = CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CCl + NaOH$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CCl + HCl = CH_2{=}OH{-}CCl{=}OHCl$$

Die Substitution des Wasserstoffs im Acetylen mittels Hypochlorit und der Verlauf dieser Reaktion sind mit hin-

reichender Sicherheit durch die Arbeiten von Strauss, Kollek und Hagen[1]) festgestellt worden, die auf diesem Wege eine Reihe von Chlorderivaten von Acetylenkohlenwasserstoffen dargestellt haben. Anfänglich arbeiteten wir in Analogie zu der Methode dieser Forscher wie folgt: in eine 12,5-prozent. Lauge wurde Chlor bei 0° C bis zur Entfärbung von Lackmuspapier eingeleitet. Die so gewonnene Hypochloritlösung wurde in Gegenwart von KJ mit Thiosulfat titriert. Sobald als Ätzalkali in NaOCl übergegangen war, wurden 25% überschüssige Lauge hinzugegeben und Monovinylacetylen durchgeleitet; dabei trat jedoch keine Reaktion ein. Daher wurde die Hypochloritlösung mit der überschüssigen Lauge und der auf das Hypochlorit berechneten Menge Monovinylacetylen in einer Druckflasche auf der Maschine etwa 15—20 Stunden lang geschüttelt.

Bei späteren Versuchen wurden nur 18,5% überschüssige Lauge zugegeben und dadurch die Ausbeute an Chlor-1-vinyl-2-acetylen verbessert. Ohne Zusatz von Lauge tritt fast keine Reaktion ein; der günstigste Laugenüberschuß liegt bei 15—20%. Die Reaktionsdauer ist von großem Einfluß auf die Ausbeuten. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden bei 4-stündigem Schütteln aus 100 g Monovinylacetylen nur 13,6 g reines Chlor-1-vinyl-2-acetylen gewonnen, d. h. 8,2% d. Th.; nach 6 Stunden = 16%, nach 10 Stunden = 38%; nach 16 Stunden = 57% d. Th.

Das entstandene Monochlorvinylacetylen wurde von der wäßrigen Lauge getrennt und ohne zu waschen über $CaCl_2$ getrocknet. Aus der dabei bisweilen eintretenden Emulsion wurde das Produkt durch Erwärmen ausgetrieben. Chlor-1-vinyl-2-acetylen siedet bei 55—57° C unter 750 mm Druck. Aus der Mitteilung von Jacobson und Carothers[2]) geht hervor, daß sie das Chlor-1-vinyl-2-acetylen nur mit 10% Ausbeute erhalten haben, und daß beim Abdestillieren unter Atmosphärendruck Explosionen und Selbstentflammen des Produkts eintraten. Diese Unzuträglichkeiten sind aber unserer Ansicht nach nicht auf das Chlor-1-vinyl-2-acetylen selbst

[1]) Ber. 63, 1863 (1930).
[2]) Journ. Amer. chem. Soc. S. 4669 (1933).

zurückzuführen, sondern auf Beimengungen von Acetylenchlorderivaten. Sie treten nur ein, wenn das Monovinylacetylen nicht von Acetylen befreit war. Wir haben die Destillation stets unter Atmosphärendruck ausgeführt.

Konstanten des Chlor-1-vinyl-2-acetylens

Sdp. bei 760 mm	D_7^7	D_4^{20}	n_D^7	Molekularrefraktion	Exaltation	Chlorgehalt in %
55—57°	1,021	1,0034	1,4698	23,61	0,64	41,33

Mit Illosveylösung entsteht ein gelber, mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung ein weißer Niederschlag, dies sind die bekannten Reaktionen von chlorsubstituierten Acetylenen.

Die Ausbeuten an Chlor-1-vinyl-2-acetylen betrugen 60 bis 65%.

In den Laugen war noch ein Aldehyd vorhanden: Positive Fehlingsreaktion und Tollensreaktion; Ausscheidung von hellgelben Krystallen mit Phenylhydrazin, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich, dagegen in Äther, Benzol und Petroleumäther unlöslich waren. Das rohe Produkt schmilzt bei 190—191° C; nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol oder aus reinem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 197—198° (konst.).

Somit entsteht durch K- oder Na-Hypochlorit, außer Monochlorvinylacetylen noch ein Aldehyd oder ein Keton, dessen Struktur vorläufig nicht festgestellt wurde.

Um die Struktur des erhaltenen Monochlorvinylacetylens zu erschließen, wurden Hydratisierungsversuche ausgeführt, da auf diesem Wege Chlormethylvinylketon entstehen sollte:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CCl + HOH = CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_2Cl$$

Die Hydratisierung wurde unter verschiedenartigsten Bedingungen ausgeführt; in Gegenwart von verdünnter H_2SO_4 und HgO, von $HgSO_4$ in verschiedener Konzentration, unter Umrühren bei Raumtemperatur und unter Erhitzen bis auf 60°. Es gelang aber auf keine Weise, das Chlorvinylketon in reinem Zustande oder in Form seiner Derivate (Phenylhydrazon oder Semicarbazon) zu isolieren.

Ungeachtet dessen nehmen wir an, daß dem Produkt zweifellos die Struktur des Chlor-1-vinyl-2-acetylens zukommt.

Hierbei ließen wir uns von folgenden Erwägungen leiten: die Einwirkung des Hypochlorits ist spezifisch für den Acetylenwasserstoff; nur wahrer Acetylenwasserstoff kann durch Halogen ersetzt werden (darüber siehe Strauss, Kollek und Hagen)[1].

Da ferner die Struktur des durch Anlagerung von HCl an Chlor-1-vinyl-2-acetylen erhaltenen Dichlorids:

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CHCl$$

zweifellos festgestellt wurde, folgt daraus mit Sicherheit die Struktur des Ausgangsmaterials entsprechend der Formel:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CCl$$

Dichlor-1,2-butadien-1,3

Zur Darstellung des Dichlor-1,2-butadiens-1,3 in befriedigender Ausbeute wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Konz. Salzsäure wurde mit HCl-Gas unter Abkühlung auf -10^0 gesättigt; alsdann wurde eine bestimmte Menge von Monochlorvinylacetylen, CuCl und NH_4Cl genommen, diese Stoffe als Katalysatoren und das Gemisch in einer Druckflasche 12—15 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Der bisweilen auftretenden schwachen Erwärmung wurde nicht entgegen gearbeitet. Als Beispiel führen wir einen Versuch an. 139 g HCl, D. 1,19 wurden mit HCl-Gas unter Abkühlen auf -10^0 bis zu einer Konzentration von 50—53% gesättigt. 80 g Chlor-1-vinyl-2-acetylen, 33,2 g CuCl und 4 g NH_4Cl wurden hinzugegeben und das Gemisch auf einer Maschine 16 Stunden lang geschüttelt. Nach Trennung und Waschen wurden 118 g Rohprodukt gewonnen, die nach 2-maligem Fraktionieren zwei Fraktionen ergaben. Die erstere Fraktion vom $Sdp._{105}$ 50—60° im Betrag von 14,7 g bestand aus Dichlorid und aus Chlor-1-vinyl-acetylen, die nächste Fraktion vom $Sdp._{105}$ 60—65° bestand aus reinem Dichlorid. Die Ausbeute betrug 56%, berechnet auf das in Reaktion getretene Monochlorid.

[1] Ber. **63**, 1868 (1930).

Konstanten des Dichlor-1,2-butadiens-1,3

Siedetemperatur	Hg Restdruck	D_{15}^{15}	N_D^{15}	Molekularrefraktion	Exaltation	Molekulargewicht	Chlorgehalt in %
60—65°	105 mm	1,2070	1,5078	30,47 ber. für $C_4H_4Cl_2$ = 29,47	1,00	121,87	58,07

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege in Benzol bestimmt.

	I	II
Substanzeinwaage	0,5213 g	0,2043 g
Lösungsmitteleinwaage	21,0442 g	21,0442 g
Δt = 1,03		1,435

Benzolkonstante 50,7 Mol.-Gew. gef. 121,93 121,82 ber. 123

Bei der Oxydation mit alkoholischem $KMnO_4$ wurde lediglich Oxalsäure vom Schmp. 101° C, also $C_2H_2O_4 . 2H_2O$, nachgewiesen.

Bei der Ozonierung des Dichlorids wurden aus den Reaktionsprodukten Oxal- und Ameisensäure isoliert.

Zum Ozonieren wurde 15,0 g Dichlorid verwendet, gelöst in der 3-fachen CCl_4-Menge. Das Ozonieren geschah unter Abkühlen mit festem CO_2. $1\frac{1}{2}$ Stunden nach dem Ozonieren wurde das Produkt in 100 ccm Wasser eingegossen und $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade unter kräftigem Umrühren erhitzt. Die wäßrige Schicht wurde vom CCl_4 getrennt und solange mit H_2O_2 oxydiert, bis die Aldehydreaktion gänzlich abklang; alsdann wurde auf Ameisen- und auf Oxalsäuregehalt geprüft.

Die Ameisensäure wurde mittels der Reaktionen von Rosenthaler[1]) u. Fenton-Sisson[2]) nachgewiesen. Die Oxalsäure wurde als oxalsaures Calcium erhalten. Sowohl die Ergebnisse der Oxydation wie des Ozonierens sprechen für das Vorhandensein eines konjugierten Systems von Doppelbindungen.

Zur Aufklärung der Stellung der Halogene wurde das Dichlorid unter verschiedenen Reaktionsverhältnissen verseift: mittels wäßriger Sodalösung durch Erhitzen auf dem Wasser-

[1]) Pharm. Zentralh. **48**, 252 (1907).

[2]) Fenton u. Sisson, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1379; Bacon nach Zeitschr. f. anal. Chem. **52**, 55 (1913).

bade während 8—10 Stunden; mittels alkoholischer Lauge in der Kälte; mittels einer Ag_2O-Suspension unter Erhitzen auf einem Wasserbade während 8—10 Stunden. Bei sämtlichen Versuchen wurde keine Chlorverseifung nachgewiesen. Offensichtlich befindet sich also das Halogen an der Doppelbindung. Die Frage, ob die Struktur des Chlorids symmetrisch oder unsymmetrisch sei, blieb jedoch ungeklärt. Um die Stellung des zweiten Chlors im Dichlorbutadien festzustellen, wurde es mit metallischem Natrium behandelt. In absolutem Äther ging überhaupt keine Reaktion vonstatten; erst bei Kochen des Dichlorids mit feinzerkleinertem Na-Metall bei einer Ölbadtemperatur von 130° C während 30 Stunden wurden aus 200 g Dichlorid 2 Liter eines Gases, in dem Monovinylacetylen anwesend war, entwickelt, was auf die symmetrische Struktur hinweist. Infolge der geringen Ausbeute an Gas — die Hauptmenge der Substanz war verkohlt — konnte aber aus diesem Ergebnis keine sichere Schlußfolgerung gezogen werden.

Die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche zur Kondensation mit Maleinsäureanhydrid ergaben ein negatives Resultat.

Die Versuche der Strukturbestimmung des Dichlorids durch das Anilid waren gleichfalls erfolglos. Nach Angaben von Muskat[1]) reagieren die α-Halogenderivate der Butadienkohlenwasserstoffe mit Anilin; die β-Halogenverbindungen reagieren aber nicht mit Anilin, wie es von uns für das Chloropren festgestellt worden ist. Beim Stehen bei Raumtemperatur eines Gemisches des Dichlorids mit der doppelten theoretischen Menge Anilin schied sich im Laufe von 2 Wochen eine geringe Menge Anilinhydrochlorid vom Schmp. 198° C aus. Der Polymerisation des Dichlorids wegen gelang es aber nicht das Anilid zu isolieren. Die Behandlung mit Zn-Pulver im siedenden Alkohol blieb auch erfolglos.

Da sich die üblichen Verfahren zur Aufklärung der Struktur des Dihalogenderivates unbefriedigend erwiesen hatten, beschlossen wir folgende Methode anzuwenden. Wie bekannt, reagieren die konjugierten Bindungen mit Ozon nur an einer Bindung, indem sich nur ein Ozonmolekül anlagert. Die

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 7, 2860 (1933).

zweite Doppelbindung reagiert nur bei äußerst lang dauernder Einwirkung[1]). Man durfte nun erwarten, daß die Ozonanlagerung beim Dichlorbutadien nur an der einen Bindung stattfände, da die Ozonisierung an der die Halogene enthaltenden Doppelbindung besonders schwer verläuft. Wenn man also die Absorption des Ozons kontrollierte und nur die zur Absättigung einer Doppelbindung erforderliche Menge einleitete, durfte man hoffen, daß die Ozonanlagerung in 1,2-Stellung laut folgenden Formeln stattfände:

I. $CH_2{=}CH{-}CCl{=}CHCl + O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O-O}\rangle CH-CCl{=}CHCl$

oder

II. $CH_2{=}CH{-}CH{=}CCl_2 + O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O-O}\rangle CH{-}CH{=}CCl_2$

je nachdem seine Struktur symmetrisch oder unsymmetrisch ist. Das laut Gleichung I gebildete Ozonid müßte α,β-Dichloracrylsäure liefern, das nach Gleichung II entstandene dagegen β,β-Dichloracrylsäure. Diese beiden Säuren unterscheiden sich voneinander durch die Schmelzpunkte und andere Eigenschaften: die erstere schmilzt bei 85—86° und ist in Wasser gut löslich; die letztere schmilzt bei 76—77° und löst sich schwer in Wasser[2]). Die von uns gewonnene Säure schmolz bei 85—86°, wurde aus dem Wasser isoliert und wurde außerdem als Säure charakterisiert. Dadurch ist festgestellt, daß das Dichlorid die symmetrische Struktur besitzt.

Beschreibung des Versuchs. Durch 10 g Dichlorid, in 50 ccm CCl_4 gelöst, wurde unter Kühlung ein Strom von ozonisiertem Sauerstoff mit einem Ozongehalt von 0,9 Gew.-% geleitet. Das Ozonisieren währte 14 Stunden; im ganzen wurden 180 Liter durchgeleitet, was 3,9 g Ozon entspricht. Schließlich wurde das CCl_4 im Vakuum verjagt; zum Rückstand wurden 40 ccm Wasser zugegeben, worauf das Gemisch unter Umrühren 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Die abgekühlte Lösung wurde durch H_2O_2 bis zu völligem Abklingen der Aldehydreaktion oxydiert. Die wäßrige Lösung wurde von dem restlichen CCl_4 abgetrennt, filtriert,

[1]) Fonrobert, Das Ozon 137.
[2]) Beilstein Bd. II, 401 (1920).

im Vakuum eingedampft und der Rückstand in einen Exsiccator gestellt. Beim Stehen fielen kleine weiße Krystalle aus, die bei 81,5—82° schmolzen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus CCl_4 schmolzen die Krystalle bei 85—86°; sie waren in Wasser, Alkohol, Äther leicht, in CCl_4 schwer löslich; das entspricht der α,β-Dichloracrylsäure.

Vorläufig ermittelte Daten über die Polymerisation des α,β-Dichlorbutadiens

Beim Stehen polymerisiert sich diese Verbindung von selbst, und zwar wie es zu erwarten war, um ein Beträchtliches langsamer als Chloropren, und rascher als α-Chlorbutadien. Somit ist es seiner Polymerisationsgeschwindigkeit nach, zwischen das α-Chlorbutadien und das β-Chlorbutadien einzuordnen. Offensichtlich wird der Polymerisationsverlauf durch den Eintritt eines Halogens in α-Stellung in hohem Grade zurückgedrängt.

Beschreibung eines Polymerisationsversuches. 50 g Dichlorid wurden in einem 75 ccm fassenden Glas mit eingeschliffenem Stopfen unter Lichtzutritt und bei Raumtemperatur (15—17°) stehen gelassen. Dabei verdickte sich das Produkt zu einer gelartigen, glasklaren Masse, die schließlich so zähe wurde, daß sie sich nicht mehr aus dem Glase ausgießen ließ. Nach 35 Tagen betrug der Gehalt an Polymeren 54%; unter analogen Bedingungen polymerisiert sich Chloropren in 6 bis 7 Tagen. Das Polymere kann durch Alkohol oder durch Verdampfen des nicht in Reaktion getretenen Dichlorids isoliert werden. Wegen des hohen Siedepunkts des Dichlorids und der Schwierigkeit seiner Entfernung aus dem Kautschuk bevorzugten wir das erstere Verfahren. Mit überschüssigem Methyl- oder Äthylalkohol fällt das Polymere als weiße weiche Masse aus. Nach dem Abpressen des Alkohols wurde diese Masse zäher und kompakter. Das Produkt löst sich leicht in Chloroform, Benzol, CCl_4 und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleum und Benzin, in Aceton und Alkohol ist es völlig unlöslich. Nach Verdampfen der Lösungsmittel hinterbleibt ein durchsichtiges Häutchen, das am Glase leicht haften bleibt und gegen die verschiedenen chemischen Reagenzien, ja sogar gegen HF, sich beständig erweist.

Um den Einfluß einzelner, die Geschwindigkeit der Polymerisation bewirkenden Faktoren zu vergleichen, wurden folgende Versuche angestellt: 5 Portionen Dichlorid zu je 10 g wurden in gleich große Reagenzgläser eingeschmolzen und unter folgenden Bedingungen der Polymerisation überlassen: 1. In einem Thermostaten bei 30° C; 2. bei Raumtemperatur (17—18°); 3. bei Raumtemperatur unter Zugabe von 0,1% Benzoylsuperoxyd; 4. unter Belichtung mit einer 1000 Watt-Lampe bei 26° bis 28° C; 5. in einem Thermostaten bei 60° C.

Bei allen Proben wurde folgendes beobachtet: das Produkt verdickte sich und verwandelte sich zuerst in eine gelartige, dann in eine kompakte glasige Masse. Der Gehalt an Polymeren wurde durch Fällen mit Alkohol und durch Trocknen bis zu konstantem Gewicht bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. 85,8% II. 75,2% III. 82,6% IV. 94,2%

Probierglas 5 wurde am 6. Tage des Versuchs geöffnet, da der Inhalt sich gänzlich polymerisierte. Der Prozentgehalt an Polymeren betrug 80.

Dabei sei auf folgende Eigentümlichkeiten des α,β-Dichlorbutadienpolymeren im Vergleich zu dem Polychloropren verwiesen: Bei der Polymerisation des Chloroprens bildet sich zu Anfang ein α-Polymer, das sich im Laufe der weiteren Polymerisation in ein μ-Polymeres umwandelt. Letzterem kommt eine dreidimensionale Struktur zu, auf die seine vollkommene Unlöslichkeit zurückzuführen ist. Das Polymere des α,β-Dichlorbutadiens ergibt unter normalen Polymerisationsbedingungen kein solches Produkt von dreidimensionaler Struktur, es wird also unter diesen Reaktionsverhältnissen kein dem μ-Polymeren des Chloroprens analoges Polymer gebildet. Das zu 80% polymerisierte Produkt von Versuch 5 wurde 3 Tage lang in einer Krystallisierschale an der Luft stehen gelassen, also unter Bedingungen, die die Bildung eines unlöslichen μ-Polymeren begünstigen; es blieb aber in Chloroform und Benzol vollkommen löslich. Somit drängt die Anwesenheit des zweiten Halogens im Molekül nicht nur die Polymerisierbarkeit des monomeren Produktes zum linearen α-Polymeren zurück, sondern verhindert auch die Entstehung des dreidimensionalen μ-Derivates.

Ferner ist aus den oben angeführten Versuchen zu ersehen, daß Temperaturerhöhung und Belichtung von hervorragender Bedeutung für den Polymerisationsverlauf sind. Die Zugabe eines Superoxyds beschleunigt aber die Polymerisation nur wenig.

Das Polymerisationsprodukt ist gegen Lufteinwirkung äußerst empfindlich und wird rasch dunkel, wenn die Polymerisation bei reichlichem Luftzutritt verläuft.

Walz- und Vulkanisierungsversuche

Aus dem Reaktionsprodukt, das zu 54% polymerisiert war, wurde das Polymere durch Alkohol gefällt und dieser aus der gefällten plastischen Masse zwischen kalten Walzen ausgepreßt. Das Walzen des Produktes verlief befriedigend; die Masse blieb nicht an den Walzen haften und bekam im Verlauf des Walzens eine gewisse Elastizität.

Die Mischung zum Zwecke des Vulkanisierens erfolgte laut folgender Vorschrift: 50 g Polymer, 10 g MgO, 2,5 g ZnO, 1 g Phenyl-β-naphthylamin (Neozon) und 2,5 g Kolophonium. Die Ingredientien sind in folgender Reihenfolge einzuführen: Der Kautschuk wird mit dem Neozon auf den Walzen gemischt und 10 Minuten lang gewalzt. Bei Zugabe des Neozons ergab sich eine Erwärmung der Masse, die gekühlt werden mußten. Zum Weichmachen des Kautschuks wurde Kolophonium zugegeben, worauf die übrigen Ingredientien eingeführt wurden. Beim Mischen war die Masse weich, jedoch nach Verlauf von einigen Minuten fellartig. Das Vulkanisieren erfolgte in einer Presse unter Druck von 2 kg während 65 Minuten. Nach dem Vulkanisieren wurde ein ebonitartiges Produkt erhalten.

Prüfung auf elektrischen Durchschlag[1])

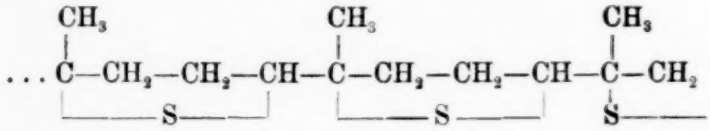
Die Leitfähigkeit einer Platte von 0,90 und 0,93 mm Dicke steigerte sich bei gleichmäßiger Erhöhung der Stromspannung um 1 kW/Sek. bei 3—4 kW so beträchtlich, daß der Strom

[1]) Sämtliche Prüfungen des Polymeren wurden im Laboratorium des Krassnij Treugolnik von Frl. Burowaja ausgeführt, wofür wir ihr unseren besten Dank aussprechen.

ausgeschaltet werden mußte. Der Ort des Durchschlages ist nicht festgestellt worden. Die Untersuchungen wurden im Öl zwischen Scheibenelektroden durchgeführt. Der spezifische Widerstand der Probe betrug $3{,}4 \cdot 10^{10}$ Ω/cm. Aus dieser Prüfung ergeben sich folgende Eigenschaften der Probe:

1. Genügend hohe elektrische Leitfähigkeit.
2. Geringer spezifischer Volumenwiderstand.
3. Beim Aufbewahren des Ebonits schwitzt es stark; läßt man aber die Platte einige Zeit in Wasser liegen, so wird kein weiteres Schwitzen beobachtet.

Somit ist es zu ersehen, daß das Polymere des α,β-Dichloridbutadiens, analog dem Polychloropren, lediglich auf thermischem Wege vulkanisiert werden kann und dazu keines Schwefels bedarf. Jedoch besteht der Unterschied von Chloropren darin, daß als Vulkanisierungsprodukt nicht Kautschuk, sondern Ebonit erhalten wird. Folglich bewirkt die Einlagerung eines zweiten Halogens in das Molekül eine erhebliche Änderung der Eigenschaften des Polymeren. Es wäre wohl von Interesse, diese Tatsache mit den von Thomas Midgley, Albert L. Henne und A. F. Shepard[1]) geäußerten Ansichten über die Strukturformel des Ebonits in Zusammenhang zu bringen. Auf Grund der durch trockene Destillation ermittelten Ergebnisse nehmen jene Verfasser eine Formel für das Ebonit an, in der Schwefel direkt mit dem Kohlenstoffatom der Kautschukmoleküle gebunden ist laut folgender Formel:



wobei sie die Möglichkeit der Bindungen zwischen den Ketten ausschließen.

Annehmbar bewirkt die Einfügung eines Halogenatoms in das Molekül des Chloroprens auf irgendwie eine Änderung der Eigenschaften des Chloroprenpolymeren. Ebenso wie infolge des Eintritts eines Halogens in die Moleküle des Butadiens die Verwendung des Schwefels für das Vulkanisieren über-

[1]) Midgley, Albert L. Henne u. A. F. Shepard, Amer. chem. Soc. 6, 1326 (1934).

flüssig wird und die erforderliche Struktur auch ohne Schwefel zustande kommt, so vermag der Eintritt eines zweiten Halogens dem Chloroprenkautschuk neue Eigenschaften zu verleihen, und zwar solche, die denen des Ebonits entsprechen. Somit ist die Rolle des Chlors in diesen Fällen eine gleiche wie die des Schwefels im Butadien und Isoprenkautschuk.

Bei einem 10-prozent. Schwefelgehalt wird aus dem letzteren vulkanisierter Kautschuk erhalten; steigt der Schwefelgehalt bis auf 50%, so entsteht Ebonit. Angesichts dieser Verhältnisse liegt die Vermutung nahe, daß der Schwefel mit dem Isopren eine analoge Valenzbindung eingeht, wie sie das Chlor im Chloropren- und Dichloridkautschuk besitzt.

Zusammenfassung

1. Die Gewinnung von Dichlor-1,2-butadien-1,3 durch Einwirkung von Monovinylacetylen auf ein Gemisch von $CuCl_2$, CuCl und NH_4Cl ist äußerst schwierig, da die Reaktion von der Bildung eines Acetylentetrameren und eines Tetrachlorids begleitet ist.

2. Das Dichlor-1,2-butadien-1,3 kann hergestellt werden, indem man aus Monovinylacetylen durch Na- oder das K-Hypochlorit Chlor-1-vinyl-2-acetylen bereitet und daraus durch Anlagerung von HCl Dichlor-1,2-butadien-1,3 gewinnt.

3. Chlor-1-vinyl-2-acetylen ist eine Flüssigkeit vom Siedepunkt$_{760}$ 55—57° C:

D_7^7 1,021; n_D^7 1,4698; MR. 23,61; Exaltation 0,64

Das Vorhandensein eines Chlors an der 3-fachen Bindung begünstigt im hohen Grade den Polymerisationsverlauf.

4. Dichlor-1,2-butadien-1,3 ist eine Flüssigkeit vom Sdp.$_{105}$ 60—65°:

D_{15}^{15} 1,2070; n_D^{15} 1,5078; MR. 30,47

Die Strukturformel dieses Dichlorids wurde durch Überführung in α,β-Dichloracrylsäure (Schmp. 85—86°) ermittelt. Das Dichlorid unterliegt einer Autopolymerisation unter der Bildung eines kautschukartigen Polymeren, das beim Vulkanisieren Ebonit ergibt.

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Zur Acidität des Fichtennitrolignins

Von **W. Ruziczka** und **K. Kürschner**

(Eingegangen am 13. März 1936)

Ihrem Nitrophenolcharakter entsprechend sind Nitrolignine verhältnismäßig stark saure Körper. Direkte Titration erfaßt in erster Reihe deren phenolische OH-Gruppe und wurde von K. Kürschner und H. Peikert[1]) — unter Verwendung ziemlich konz. Lösungen frisch hergestellter Nitrolignine — mit wechselnden Ergebnissen durchgeführt.

Näherliegend erschien es, hier die jodometrische Säurebestimmung nach I. M. Kolthoff[2]) heranzuziehen, da sich diese Arbeitsweise in letzter Zeit insbesondere in der Fettanalyse bewährt hat[3]). Um einigermaßen vergleichbare und sichere Werte zu erzielen, mußte bloß ein entsprechender Thiosulfatüberschuß angewandt, eine erfahrungsgemäß genügende Versuchsdauer eingehalten und einwandfrei nachgewiesen werden, daß keinerlei Jodaddition bei dieser jodometrischen Bestimmung stattfinden könne. Dies wurde dadurch sichergestellt, daß ein Titrationsversuch ohne Kaliumjodatzusatz gegenüber dem Blindversuch keine Abweichung zeigte.

Vor kurzem konnte W. Ruziczka[4]) nachweisen, daß die nach Kolthoff (unter allen scheinbar entsprechenden Bedingungen) erhaltenen Säurewerte mit den durch Laugetitration

---

[1]) Techn. u. Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 57 (1934).

[2]) Chem. Weekblad **23**, 260—261; Chem. Zentralbl. **1926**, II, 468.

[3]) H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, S. 203, Berlin 1935.

[4]) Chem.-Ztg. **60**, 48—49 (1936).

ermittelten Zahlen nicht immer vollkommen übereinstimmen. Wird zu dem nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' = 3J_2 + 3H_2O$$

ausgeschiedenen Jod ein Überschuß von $Na_2S_2O_3$ zugesetzt, so ist die Möglichkeit von Nebenreaktionen nicht ganz von der Hand zu weisen[1]). Doch sprechen die Ergebnisse unserer Versuche dafür, daß die Voraussetzungen der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff bei Nitroligninen und verwandten Körpern gegeben sind.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen technisches Fichtennitrolignin [TNL(Ae)][2]) und untersuchten auch dessen Acetylierungsprodukt. Das Nitrolignin ergab bei der Analyse folgenden Methoxyl- und Stickstoffwert (Dumas):

2,955 mg Subst.: 2,60 mg AgJ. — 7,385 mg Subst.: 0,206 ccm N (18°, 722 mm).

Gef. OCH_3 9,23 N 3,11.

Zur jodometrischen Säurebestimmung wurde jeweils $^1/_{10}$ g in 25 ccm 90-prozent. Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt[3]), 10 ccm 10-prozent. Kaliumjodid-, 5 ccm 3-prozent. Kaliumjodat- und 5 ccm Stärkelösung zugefügt und nach Zusatz eines Überschusses von einigen Kubikzentimetern n/10-Natriumthiosulfatlösung 30 Minuten stehen gelassen. Ganz ähnlich wurde der Leerversuch angesetzt. Die Differenz der beim Rücktitrieren verbrauchten Kubikzentimeter n/10-Jodkalijodlösung zwischen eigentlichem und Leerversuch gibt den Säurewert. Trotz der tiefbraunen Lösung ist der Farbenumschlag deutlich.

Die so bestimmte Acidität des Fichtennitrolignins beträgt

1,98 ccm n/10-Jodlösung je $^1/_{10}$ g Fichtennitrolignin.

Wie auf Grund des Stickstoffgehalts im Fichtennitrolignin berechnet werden kann, erfaßt die jodometrische Titration 89,14% des H-Atoms der Carboxylgruppe[4]). Mit Rücksicht auf die

[1]) A. Kurtenacker u. M. Kaufmann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **148**, 44 (1925); W. Ruziczka, dies. Journ. **123**, 61—73 (1929).

[2]) Durch Nitrierung von technischem Lignin (der Bergin-Anlage Mannheim-Rheinau) in äthylalkoholischer Suspension gewonnen.

[3]) Geringe Schwankungen des Wasserzusatzes nach oben und unten sind ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis.

[4]) Aus stöchiometrischen Gründen gilt:

$$1NO_2 \ldots 1N \ldots 1J \ldots 1H^{\cdot}$$

erhöhte Möglichkeit sterischer Hinderung bei so großen Molekülen müssen wir darin ein interessantes und wertvolles Ergebnis sehen. — Als p_H dieses Fichtennitrolignins wurde mit dem Wulffschen Foliencolorimeter der Wert 3,3 ermittelt.

Das acetylierte Fichtennitrolignin gab bei der Analyse folgenden Methoxyl- und Stickstoffwert:

5,948 mg Subst.: 3,87 mg AgJ. — 6,045 mg Subst.: 0,166 ccm N (17°, 730 mm).

Gef. OCH_3 8,31 N 3,01

Die auf gleiche Weise bestimmte Acidität dieses Körpers beträgt

1,95 ccm n/10-Jodlösung je $^1/_{10}$ g acetyl. Fichtennitrolignin[1]).

Die jodometrische Titration erfaßt 90,70% des H-Atoms der Carboxylgruppe ($p_H = 3{,}3$).

Die Acetylbestimmung nach H. Ost und T. Katayama[2]) lieferte folgendes Ergebnis:

0,1732 mg Subst.: 8,87 ccm n/10-NaOH. Gef. CH_3CO 22,64[3]).

An die Bestimmung der Acidität und Wasserstoffionenkonzentration der beiden Nitrolignine anschließend, erschien es uns auch interessant, die sogenannte „jodometrische Säurezahl" dieser Körper zu ermitteln, die W. Ruziczka[4]) in die organische Analyse eingeführt hat. Diese Arbeitsweise liefert auf den verschiedensten Gebieten interessante Vergleichszahlen, die aber auch von theoretischem Wert sein können, da sie ein Bild der Alkalihydrolyse ergeben, wie sie unter milden Bedingungen verläuft.

Die Ermittlung der „jodometrischen Säurezahl" beruht darauf, das gesamte zur Hydrolyse eines Körpers nötige Alkali

---

a) 0,1 g TNL(Ae) ... 1,98 ccm n/10-J ... 1,98 ccm n/10-H^+ (= 0,198 mg H^+). TNL(Ae) enthält 0,198% H^+.

b) TNL(Ae) enthält 3,11% N ... $\frac{3{,}11}{14}$ % H^+ − 0,222% H^+.

$\frac{19{,}8}{0{,}222} = 89{,}14$. — Die Berechnung für acetyliertes Fichtennitrolignin erfolgt ganz analog.

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 19.

[2]) Ztschr. angew. Chem. **25**, 1467—1470 (1912).

[3]) Theoretischer Wert nach K. Kürschner, Techn. u. Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 95, 96 (1934) = 23,08.

[4]) Ztschr. anal. Chem. **81**, 377—379 (1930).

wieder zu neutralisieren, worauf die anschließende jodometrische Säurebestimmung über den Verlauf dieses Hydrolysenvorgangs unterrichtet. Wir änderten auch die Versuchsbedingungen beim Fichtennitrolignin, um genaueren Einblick in die Hydrolyse zu gewinnen. Ferner wurde durch 24-stündiges Stehenlassen jeweils festgestellt, ob und in welchem Maß sich die Acidität der Reaktionsflüssigkeit verändert. Anschließend bestimmten wir auch die p_H-Werte.

Auch bei dieser Ermittlung wurde stets $^1/_{10}$ g in 25 ccm 90-prozent. Alkohol auf dem Wasserbad gelöst. Wir hydrolysierten jeweils mit 25 ccm n/2-wäßriger Natronlauge, da sich mit alkoholischer Kalilauge das Alkalisalz ausscheidet. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde sofort mit der äquivalenten Menge n/2-Salzsäure neutralisiert und mit der gesamten Reaktionsflüssigkeit oder einem aliquoten Teil der Stammlösung gleich oder nach 24 Stunden die jodometrische Säurebestimmung, genau so wie bei der direkten Säuretitration, durchgeführt.

Versuchsreihe

Alle angegebenen Werte drücken Kubikzentimeter n/10-Jodlösung aus und beziehen sich auf je $^1/_{10}$ g Substanz.

Jodometrische Säurezahlen des Fichtennitrolignins

Art der Alkalihydrolyse	Ergebnis bei sofortiger Titration	Ergebnis bei Titration nach 24-std. Stehen
$^1/_2$-stünd. Wasserbad	5,26	3,95
1-stünd. Wasserbad	6,47	5,10
$^1/_2$-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert	4,28	2,81
Dasselbe; 100 ccm Stammlösung hergestellt, 25 ccm abpipettiert und titriert ($p_H = 3,5$)	4,88	4,12
1-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert	4,07	3,05
Dasselbe; 100 ccm Stammlösung hergestellt, 25 ccm davon abpipettiert und titriert ($p_H = 3,5$)	4,46	3,05
3-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert	3,83	3,42
Dasselbe; 100 ccm Stammlösg., 25 ccm abpipettiert und titriert ($p_H = 3,6$)	3,78	3,29

Jodometrische Säurezahlen des acetylierten Fichtennitrolignins

Art der Alkalihydrolyse	Ergebnis bei sofortiger Titration	Titration nach 24-std. Stehen
$^1/_2$-stünd. Wasserbad	6,97	6,86
1-stünd. Wasserbad	6,74	6,70
1-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert	4,56	4,49
Dasselbe; 100 ccm Stammlösung, 25 ccm abpipettiert und titriert ($p_H = 3{,}5$) .	5,02	5,05

Wie aus der Versuchsreihe hervorgeht, erhält man durch Erhitzen auf dem Wasserbad höhere jodometrische Säurezahlen, als durch direktes Erhitzen am Rückflußkühler; die Reaktionsbedingungen für eine Alkalihydrolyse von Nitroligninen sind also bei Wasserbadtemperatur günstiger. Je länger man am Rückflußkühler erhitzt, um so niedriger fallen die jodometrischen Säurezahlen aus; möglicherweise tritt bei längerem Erhitzen Repolymerisation unter Bindung von Carboxyl ein. — Daß man beim Nitrolignin nach 24 Stunden niedrigere jodometrische Säurezahlen erhält, dürfte dagegen eher durch eine Art Lactonbildung zu erklären sein, denn die Beobachtung ist beim acetylierten Fichtennitrolignin nicht zu machen.

Zusammenfassend läßt sich über die vorangeführten quantitativen Bestimmungen der Carboxylgruppe im Fichtennitrolignin sagen, daß damit auf einem Wege, der vom bisherigen Arbeitsgang[1]) völlig verschieden ist, das gleiche Ergebnis erzielt wurde; der von Kürschner erbrachte Nachweis, daß die „NO_2-Gruppe der Nitroligninein heit“ stöchiometrisch einer Carboxylgruppe darin entspreche, konnte bestätigt werden.

[1]) Vgl. K. Kürschner u. H. Peikert, Techn. u. Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 75 (1934).

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg

Über die Neutralstoffe, die bei der Tschitschibabinschen Synthese des β-Kollidins[1]) entstehen

Von **Wilhelm Huntenburg**

(Eingegangen am 3. Februar 1936)

Die von P. Rabe, W. Huntenburg, A. Schultze und G. Volger beschriebene Totalsynthese des Hydrochinins[2]) ist gebunden einerseits an die Synthese der Chininsäure, andererseits an die des Homo-cincholoipons. Die zweite der Teilsynthesen geht aus vom 3-Äthyl-4-methylpyridin, dem β-Kollidin. Es wurde auf verschiedenen Wegen synthetisiert[3]). So nach dem Vorgange von Tschitschibabin und Oparina aus Crotonaldehyd und Ammoniak. Hierbei entstehen bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaktsubstanz neben jenem β-Kollidin noch andere Pyridinbasen und außerdem noch neutrale Stoffe.

Die Ausgestaltung der Kontaktreaktion und die Isolierung der Pyridinbasen ist in meiner Dissertation[4]) beschrieben. Inzwischen habe ich die in den anfallenden Fraktionen der Pyridinbasen enthaltenen Neutralstoffe einer eingehenden Untersuchung unterworfen, weil ich vermutete, daß sich unter ihnen Stoffe mit dem Ringsystem des Benzols und mit analogen Ringsystemen finden würden.

---

[1]) Ber. **60**, 1877 (1927). [2]) Ber. **64**, 2487 (1931).

[3]) Ber. **64**, 2489 (1931).

[4]) Diss., Hamburg 1929: „Über die Reaktionsprodukte aus Crotonaldehyd und Ammoniak, mit besonderer Berücksichtigung des β-Kollidins. Ein Beitrag zum Problem des Mechanismus der Pyridinbildungen aus Aldehyden und Ammoniak."

Da Aluminiumoxyd als Ammoniak abspaltender Katalysator wirkt[1]), erscheint es möglich, daß alles Ammoniak, welches anfänglich mit Crotonaldehyd in Reaktion getreten ist, wieder abgespalten wird, und daß sich so unter gleichzeitiger Entfernung des Sauerstoffs in Form von Wasser Kohlenwasserstoffe bilden. Werden Crotonaldehyd und Ammoniak direkt auf Aluminiumoxyd geleitet, so kann ein Teil des Crotonaldehyds der Reaktion mit Ammoniak entgehen und durch Abspaltung von Wasser mit oder ohne gleichzeitige Kondensation KW liefern.

Durch Verlust von einem Molekül Wasser würde Crotonaldehyd in einen KW C_4H_4 verwandelt werden, etwa in Vinylacetylen oder Cyclobutadien. Cuprosalz bildende Acetylene waren in den aus Crotonaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak sich bildenden Gasen nur in ganz geringen Spuren vorhanden. Das Cyclobutadien, das sich trotz seiner Analogie zum Benzol als unbeständig erwiesen hat[2]), konnte ich ebenfalls nicht erhalten. Die Hauptmenge der entweichenden Gase besteht aus Butadien, dessen trans-Tetrabromid sich bei der Einwirkung der Gase auf Brom abscheidet. Möglicherweise ist primär Cyclobutadien gebildet worden, sein Ring aber durch Hydrierung gesprengt.

Aus 2 Mol. Crotonaldehyd können sich durch zweimalige Kondensation und Abspaltung von 2 Mol. Wasser ringförmige KWe C_8H_8 bilden. Das unbeständige Cyclooktatetraen konnte ich nicht isolieren. Die Neutralstofffraktion 135—145° enthielt Styrol (nachgewiesen durch die Bildung von Benzoesäure mit Hilfe eiskalter Permanganatlösung). Das Styrol entsteht aus Crotonaldehyd durch Reaktion zwischen einem Carbonylkohlenstoffatom und einem α-Kohlenstoffatom und zwischen einem Carbonylkohlenstoffatom und einem γ-Kohlenstoffatom („Aldolkondensation").

An weiteren Benzolderivaten enthielt die Fraktion 135 bis 145° Äthylbenzol, o-Xylol und p-Xylol (nach Entfernung des Styrols mit kalter Permanganatlösung nachgewiesen durch Oxydation mit siedender Permanganatlösung zu Benzoesäure,

[1]) Diss. W. Huntenburg, S. 15.
[2]) Willstätter, Ber. 38, 1992 (1905).

Phthalsäure und Terephthalsäure). Diese KWe sind aus 2 Mol. Crotonaldehyd unter Hydrierung entstanden. o-Xylol entsteht durch Reaktion von Carbonylkohlenstoffatom mit Carbonylkohlenstoffatom („Benzoinkondensation") und von β-Kohlenstoffatom mit β-Kohlenstoffatom, p-Xylol durch zweifache Reaktion zwischen Carbonyl- und β-Kohlenstoffatom.

Betrachtet man alle diese Reaktionen als aliphatische Analoga der Benzoinkondensation, so ergibt sich, daß für diese weder die Mitwirkung eines Cyanids noch das Fehlen von α-H-Atomen unbedingt nötig ist. Wesentlich erscheint der ungesättigte Charakter des reagierenden Aldehyds.

m-Xylol (das einen wesentlichen Teil des Xylols im Steinkohlenteer ausmacht) fehlt (Isophthalsäure konnte ich nicht erhalten). Anormale Kondensationen und Alkylwanderungen finden also nicht statt.

Durch Oxydation der Fraktion 110—111° zu Benzoesäure wurde Toluol nachgewiesen, das wahrscheinlich durch hydrolytischen Zerfall von Styrol (neben Formaldehyd) entsteht.

Da Crotonaldehyd über Aluminiumoxyd durch hydrolytischen Zerfall Acetaldehyd liefert, kann sich analog der Bildung des Styrols durch zweimalige Aldolkondensation Benzol bilden. Das Benzol habe ich aus den Produkten der Kontaktreaktion durch fraktionierte Destillation isoliert und durch Nitrierung zu Nitrobenzol und m-Dinitrobenzol identifiziert. Diese Bildung des Benzols stellt die Verwirklichung einer von Kekulé[1]) vergeblich versuchten Benzolsynthese dar.

Die Bildung des Benzols aus Crotonaldehyd ließ vermuten, daß auf demselben Wege auch die höheren, dem Benzol analogen Ringgebilde zu erhalten seien, vorausgesetzt, daß einige dieser höheren Ringe eine größere Stabilität als das Cyclobutadien oder das Cyclooktatetraen besitzen.

Diese Möglichkeit besteht durchaus, wenn man von der Richtigkeit der Kekuléschen Benzolformel ausgeht, die heute bekanntlich starke Stützen gefunden hat[2]). Die Instabilität des vier- und des achtgliedrigen Ringes mit abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen beruht wahrscheinlich zum Teil auf Spannungen[3]), die beim Benzolwinkel 120° ganz bedeutend geringer sind. Mit Winkeln von 120° läßt sich der Kohlenstoffring des Cyclodekapentaens genau wie der des Benzols in einer Ebene aufbauen (Naphthalin ohne Brücke).

---

[1]) Kekulé, Ann. Chem. **162**, 105 (1872).
[2]) Vgl. Mills u. Nixon, Journ. chem. Soc., London **1930**, 2510.
[3]) Vgl. H. v. Liebig, dies. Journ. (2) **86**, 175 (1912).

Ein weiterer Grund, aus dem der zehngliedrige Ring wie der entsprechende sechsgliedrige im Gegensatz zu dem acht- und dem viergliedrigen Ring möglicherweise beständig ist, ist der folgende: Die beständigen enthalten eine ungerade, die unbeständigen eine gerade Anzahl von Systemen von aneinander liegenden einfachen und doppelten Bindungen[1]). Auf diese Vermutung führt das Verhalten des Acetylens, das man als den entsprechenden zweigliedrigen Ring betrachten kann, und das im Gegensatz zu Äthylen mit verdünnter Bromlösung sehr langsam reagiert[2]). Einen Hinweis hierfür gibt auch das Verhalten des 1,6-Diphenylhexatriens, das viel langsamer mit Brom reagiert als das entsprechende Butadien und Oktatetraen. Einen weiteren Hinweis geben die Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen. Der aromatische Charakter des Naphthalins, des Anthracens und ähnlicher KWe hat in Verbindung mit den Gesetzmäßigkeiten der Substitution und anderen chemischen[3]) und physikalischen[4]) Erfahrungen bereits zur Aufstellung von Formeln geführt, in denen sämtliche Doppelbindungen auf der Peripherie liegen, die Brücken also ohne Ausnahme von einfachen Bindungen gebildet werden. Besonders für das Anthracen ist so die einzige Möglichkeit einer aromatischen Formel gegeben. Dem Hexabenzobenzol (Coronen), das stark aromatischen Charakter besitzt, schreiben seine Entdecker[5]) wohl mit Recht eine Formel mit „Speichen" aus nur einfachen Bindungen und einem äußeren Kranz aus neun einfachen und neun doppelten Bindungen zu.

Betrachtet man die Naphthalinformel mit fünf miteinander konjugierten Doppelbindungen als richtig, so unterscheidet sich das Cyclodekapentaen vom Naphthalin nur dadurch, daß die aus einer einfachen Bindung bestehende Brücke fehlt und durch zwei Wasserstoffatome ersetzt ist. Vom Cyclodekapentaen kann man daher aromatischen Charakter erwarten. Vermutlich besitzt es eine geringere Stabilität als das Naphthalin, was unter

---

[1]) Einen stichhaltigen valenzchemischen Grund hierfür kann ich nicht angeben. Macht man die stark idealisierende Annahme, daß alle Ringe regelmäßige ebene Vielecke darstellen, so liegen in beständigen Ringen die doppelten Bindungen einfachen gegenüber, in unbeständigen die doppelten doppelten. Bei einer eintretenden Polarisation sind die durch eine Gerade durch den Mittelpunkt miteinander zu verbindenden Kohlenstoffatome in beständigen Ringen ungleich, in unbeständigen gleich geladen.

[2]) Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem., 2. Aufl., II, 724.

[3]) Schlenk, Ber. **47**, 473 (1914); Diels u. Alder, Ann. Chem. **486**, 191 (1931).

[4]) v. Auwers, Ber. **53**, 941 (1920); Ann. Chem. **430**, 254 (1923); vgl. Clar, Ber. **65**, 503 (1932).

[5]) Scholl u. Meyer, Ber. **65**, 902 (1932).

Umständen zu einer Umlagerung in Dihydronaphthalin führen könnte. Hier gibt aber die Stabilität des 1,5-Cyclodekadiens[1]) Hoffnung, das Cyclodekapentaen aufzufinden. Es gelang mir bis jetzt nicht, es aus den Reaktionsprodukten aus Crotonaldehyd und Ammoniak zu gewinnen; dagegen konnte ich Naphthalin abscheiden (mit Hilfe des Pikrats).

Die Fraktionen zwischen 198 und 210° (Siedepunkt des Cyclodekans 201°[1])] lieferten kein Pikrat. In ihnen liegt ein kompliziertes Gemenge von KWen, Nitrilen und sauerstoffhaltigen Verbindungen (Äthern?) vor.

Die Bildung der Nitrile (und ebenso der Pyridine) vermeidet man naturgemäß, wenn man Crotonaldehyd allein über Aluminiumoxyd leitet; die Untersuchung der so gewonnenen KWe mußte ich aus äußeren Gründen vorläufig abbrechen.

Die um 200° siedenden Anteile der aus Crotonaldehyd und Ammoniak gebildeten Neutralstoffe zeigen den Geruch aromatischer Nitrile. Von diesen konnten nachgewiesen werden Benzonitril, o-Tolunitril und p-Tolunitril (durch Verseifung mit alkoholischem Kali zu den entsprechenden Amiden bzw. Säuren). Die entsprechende m-Verbindung fehlt wie das m-Xylol vollständig. Die Nitrilgruppe entsteht aus einer Aldimingruppe durch Dehydrierung[2]); die Benzolringe entstehen durch „Aldol"- und ähnliche Kondensationen. Das Benzonitril leitet sich von den Tolunitrilen durch Verlust einer negativierten Methylgruppe genau so wie das β-Äthylpyridin vom Aldehyd- oder β-Kollidin ab[3]).

In den niedrig siedenden Fraktionen findet sich als Begleiter des Benzols das Acetonitril, und zwar, da es aus Acetaldehyd entsteht, in mit der Temperatur steigender Menge.

Unter den Reaktionsprodukten aus Crotonaldehyd und Ammoniak befindet sich stets Pyrrol, dessen Bildung anscheinend ebenfalls durch erhöhte Temperatur begünstigt wird (Tschitschibabin erhielt es hauptsächlich über dem erst bei höherer Temperatur wirksamen Eisenoxyd[4]).

---

[1]) Hückel, Gercke u. Groß, Ber. **66**, 563 (1933).
[2]) Mailhe, Chem. Zentralbl. **1920**, I, 114.
[3]) Diss. W. Huntenburg, S. 13.
[4]) Dies. Journ. (2) **107**, 109 (1924).

Beschreibung der Versuche

Die Durchführung der Kontaktreaktion zwischen Crotonaldehyd und Ammoniak bei 390° (Optimum für die Synthese des β-Kollidins) und die Isolierung der Pyridinbasen ist in meiner Dissertation[1]) beschrieben.

Bei der Kontaktreaktion wurden erhalten 1. gasige Anteile, 2. flüssige Anteile.

Die Gase (1.) wurden durch eine Waschflasche mit Brom geleitet; die sich abscheidenden Krystalle wurden zwecks Entfernung des mitentstandenen Äthylenbromids mit wenig Äther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren, zuerst aus Alkohol, dann aus Chloroform zeigten sie den für die Antiform des Butadientetrabromids geforderten Schmp. 118,5° (korr.)[2]).

0,1598 g Subst.: 0,3210 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$ (373,7) Ber. Br 85,55 Gef. Br 85,5

Die flüssigen Anteile (2.) wurden durch Destillation in folgende Fraktionen zerlegt:

Fraktion	a	Sdp. 60—120°/760 mm
„	b	„ 120—135°/760 mm
„	c	„ 135—150°/760 mm
„	d	„ 150—170°/760 mm
„	e	„ 50—70°/12 mm
„	f	„ 70—90°/12 mm
„	g	„ 90—100°/12 mm

Die Fraktion a wurde mit Kali getrocknet und einer erneuten fraktionierten Destillation unterworfen und dabei die Fraktionen 80—82° und 110—111° besonders aufgefangen.

Fraktion 80—82° wurde mit Salzsäure von Spuren basischer Anteile befreit. Sie wurde dann mit rauchender Salzsäure längere Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wobei sich Ammoniumchlorid und Essigsäure bildeten.

Aus Fraktion 80—82° bildete sich durch Behandlung mit Nitriersäure Nitrobenzol [kenntlich am Geruch und Siedepunkt (205°)] und m-Dinitrobenzol. Das m-Dinitrobenzol wurde aus 50-prozent. Alkohol umkrystallisiert; es reagierte neutral und

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 23.

[2]) Lespieau, Chem. Zentralbl. **1926**, 1584 gibt an 118°.

wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (89°) identifiziert.

Fraktion 110–111° wurde mit wäßriger Permanganatlösung gekocht. Das Filtrat vom gebildeten Braunstein wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ beim Eindampfen Benzoesäure. Sie zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelz- und Mischschmelzpunkt 121°.

Die von der Fraktion c abgetrennten Neutralstoffe (Siedepunkt 135—145°) wurden zur Entfernung einer geringen Beimengung von Nitrilen mit methylalkoholischem Kali behandelt und danach mit kalter wäßriger Permanganatlösung geschüttelt. Aus der wäßrigen Oxydationsflüssigkeit ließ sich nur Benzoesäure abscheiden, die wie oben identifiziert wurde.

Die mit kalter Permanganatlösung nicht mehr reagierenden Anteile wurden mit Permanganatlösung gekocht. Aus der Oxydationsflüssigkeit wurden Benzoesäure, Phthalsäure und Terephthalsäure abgeschieden: beim Ansäuern mit Salzsäure fiel die Terephthalsäure aus. Der Niederschlag gab an siedenden Alkohol so gut wie nichts ab; Isophthalsäure war demnach nicht vorhanden. Aus der Mutterlauge des Terephthalsäureniederschlags wurden die Benzoesäure und die Phthalsäure nacheinander ausgeäthert, und zwar zuerst in schwach saurer Lösung die Benzoesäure, dann nach Zugabe von mehr Salzsäure die Phthalsäure.

Die Terephthalsäure wurde außer an ihren charakteristischen Löslichkeitsverhältnissen an ihrer Sublimierbarkeit erkannt. Die Benzoesäure wurde wieder durch ihren Mischschmelzpunkt identifiziert. Die Phthalsäure wurde an ihrem Schmelzpunkt [200° (unkorr.)], der Anhydridbildung und Fluoresceinreaktion erkannt.

Die von der Fraktion f abgetrennten Neutralstoffe (Siedepunkt 190—215°) wurden mit alkoholischem Kali gekocht, wobei viel Ammoniak entwich. Es schied sich reines Kaliumbenzoat ab. Die Benzoesäure wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert. Aus der Mutterlauge wurde durch Abstumpfen des überschüssigen Kalis mit Kohlendioxyd und Versetzen mit viel Äther o-Methylbenzamid abgeschieden. Die zunächst ölige Masse wurde von Alkohol und Äther befreit

und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 143°; leicht löslich in konz. Salzsäure; ganz schwach sauer gegen Lackmus. Das Kaliumsalz und das Amid der m-Methylbenzoesäure waren nicht aufzufinden.

Aus Fraktion g wurden die neutralen Anteile isoliert und für sich sorgfältig fraktioniert destilliert. Dabei wurde eine Fraktion erhalten, die bei Atmosphärendruck den Sdp. 214 bis 217° zeigte. Aus ihr wurde durch kurzes Kochen mit wenig Kali in Alkohol das Amid der p-Methylbenzoesäure [Schmelzpunkt 161° (korr.)] erhalten, das durch kräftige Verseifung in Ammoniak und p-Methylbenzoesäure [Schmp. 179,5° (korr.)] überging.

Fraktion 214—217° wurde zur restlosen Entfernung der in ihr enthaltenen Nitrile mit überschüssigem alkoholischem Kali gekocht. Die so gewonnenen Neutralstoffe (Sdp. 217 bis 220°) gaben in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure das Pikrat des Naphthalins (Schmp. 150°). Das daraus mittels Ammoniaks abgeschiedene Naphthalin wurde an seinem Geruch und dem Schmelzpunkt (80°) erkannt.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

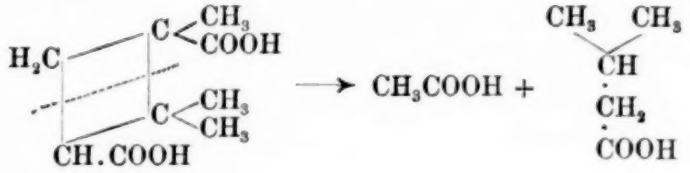
XI. Abhandlung[1])

Von **Ernst Deußen**

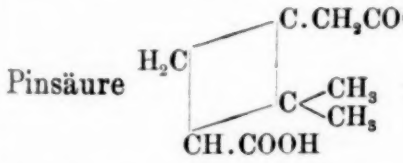
(Eingegangen am 26. Februar 1936)

I. Zur Kenntnis der Caryophyllensäure und der Pinsäure

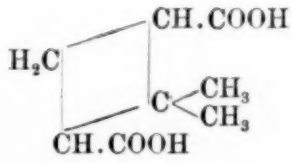
Vor längerer Zeit[2]) konnte ich zusammen mit Herrn Hacker nachweisen, daß die Caryophyllensäure bei der Kalischmelze bis zu etwa 65% in Essigsäure und Isovaleriansäure gespalten wird:



Um die Ringstruktur der



und der



zu stützen, haben 1896 v. Baeyer[3]) und 1909 Perkin und Simonsen[4]) die beiden Säuren bromiert. Die letztgenannten

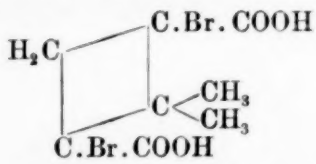
[1]) Die Untersuchungen wurden von 1929—1935 ausgeführt und durch äußere Gründe so weit hinausgezogen, desgleichen die Veröffentlichung dieser Abhandlung.

[2]) Dies. Journ. (2) **122**, 261 (1929).

[3]) Ber. **29**, 1908, 2788 (1896).

[4]) Journ. chem. Soc., London **95**, 1177 (1909).

Forscher gaben der Dibromnorpinsäure, die rein nicht erhalten werden konnte, folgende Formel:



Der endgültige Beweis für die Cyclobutanstruktur wurde durch die Synthese der Norpinsäure (trans-) durch Kerr[1]) und durch Guha und Gaind[2]) erbracht.

In der X. Abhandlung[3]) hatten wir nach der Perkinschen Vorschrift die Caryophyllensäure bromiert; wir konnten hierbei die Bildung einer Monobrom- und einer Dibromcaryophyllensäure feststellen, genau so wie Perkin für die Norpinsäure. Um weitere Vergleichspunkte der Caryophyllensäure mit der Pinsäure und Norpinsäure zu erhalten wurde versucht, von der Monobromcaryophyllensäure zur Oxycaryophyllensäure zu gelangen, analog der Umwandlung der Monobrompinsäure in die krystallinische Oxypinsäure vom Schmelzpunkt 173—174° (nach A. v. Baeyer). Meine zweite Aufgabe sah ich darin, das Verhalten der Pinsäure und der Norpinsäure bei der Kalischmelze zu prüfen. Die Norpinsäure zu diesem Versuche heranzuziehen, mußte ich Abstand nehmen, wegen Mangels an Zeit und Gelegenheit, die Säure in ausreichenden Mengen herzustellen.

A. Über die Caryophyllensäure[4])

Darstellung der Caryophyllensäure aus reinem γ-Caryophyllen

Aus gut ausfraktioniertem Caryophyllen wurde das blaue β-Caryophyllennitrosit nach der Schreiner-Kremersschen Vorschrift[5]) mit geringen Abänderungen hergestellt. An Caryo-

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 614.

[2]) Chem. Zentralbl. **1934**, II, 1763. [3]) A. a. O. S. 266 u. 275.

[4]) Wenn Evans, Ramage u. Simonsen (Journ. chem. Soc., London **1934**, S. 1806) angeben, daß die Caryophyllensäure zuerst von Semmler u. Mayer 1911 und 1931 von Ruzicka, Wind u. Bardhan dargestellt worden wäre, so beruht das auf einem starken Irrtum; denn 1929 habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Hacker die Caryophyllensäure näher untersucht, vgl. dies. Journ. **122**, 272 (1929).

[5]) Pharm. Arch. **2**, 283 (1899); A. Klemm. Diss. Leipzig 1909, S. 37.

phyllen wurden jedesmal 40—50 ccm in Arbeit genommen. Das ausgeschiedene Nitrosit wurde auf einer Nutsche gut abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und des öfteren mit Wasser ausgewaschen, auf Tonteller, vor Tageslicht geschützt, abgepreßt und getrocknet: Ausbeute = 12—25 %, Schmelzpunkt des Rohproduktes bei 103—106°. Zum Reinigen wurde eine klare Lösung des Rohproduktes in Chloroform (z. B. 10 g Nitrosit + 20 ccm Chloroform) zu 10 ccm vergälltem Spiritus gegeben, die Mischung bedeckt im Dunkeln stehen gelassen. Die abgesaugten und auf Ton abgepreßten Krystalle schmolzen von 112—113°; Schmelzpunkt nach Schreiner und Kremers 113°, reinstes Nitrosit schmilzt bei 115°. Die Ausbeuten bei der Reinigung betrugen durchschnittlich etwas mehr als die Hälfte des in Arbeit genommenen Materials. Die Überführung in γ-Caryophyllen wurde durch Erhitzen des Nitrosits mit siedendem Alkohol in der früher angegebenen Weise[1]) vorgenommen. Größere Mengen als 20 g Nitrosit wurden nicht verarbeitet. Die Dauer der Erhitzung mit siedendem Sprit betrug bei Anwendung von 20 g etwa 3 Stunden; das mit Wasserdampf abgeschiedene Öl destillierte ich zweimal im Vakuum, das zweite Mal unter Zusatz von Na. Das so dargestellte γ-Caryophyllen zeigte $\alpha_{D\,10\,cm}$-Werte von −23° bis −23,74°. Als höchste Drehung für γ-Caryophyllen wurde bis jetzt $\alpha = -24{,}07°$ beobachtet. Der Siedepunkt des zur Ozonisation verwendeten Kohlenwasserstoffes betrug in dem einen Falle $131—133°_{16\,mm}$, in dem anderen $122—124°_{12\,mm}$, $d_{20°} = 0{,}8959$ und 0,8953. Die Ozonisierung des γ-Caryophyllens wurde im wesentlichen so durchgeführt wie früher angegeben[2]). Als Lösungsmittel diente wiederum Chloroform. Um das Verhalten des Lösungsmittels gegen Ozon kennenzulernen, ging ich vom reinsten Schering-Kahlbaumschen Chloroform aus. Vorher wurde es dreimal kräftig mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und darauf mit $CaCl_2$ getrocknet: $Sdp._{750\,mm} = 61—61{,}8°$. 80 g dieses so gereinigten Chloroforms wurden in einer Kältemischung abgekühlt, 6 Stunden ozonisiert, darauf fünfmal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und schließlich mit trocknem Natrium-

[1]) Ann. Chem. **356**, 20 (1907); **359**, 251 (1908).
[2]) Dies. Journ. **117**, 285 (1927); **122**, 269 (1929).

sulfat getrocknet. Der wäßrige Auszug reagierte gegen Lackmus kaum sauer, gab, mit n/10-NaOH und Phenolphthalein neutralisiert, mit Silbernitrat eine deutliche Reaktion auf Salzsäure, dagegen keine mit Sublimatlösung. Bei der Destillation des getrockneten Chloroforms (40 g) ging der größte Teil bei 61,5—62,5°$_{750\,mm}$ über, der kleinere bei 62,5—64°. Bei der Ozonisation des Chloroforms dürfte es sich darnach um die Bildung von Spuren HCl gehandelt haben.

Das γ-Caryophyllen wurde in Mengen von je 10—20 g, gelöst in frisch destilliertem Chloroform, bis zur Brombeständigkeit ozonisiert, das Chloroform darauf zum größten Teile im Vakuum abgedunstet und durch das Ozonisierungsprodukt nach Zusatz von wenig Wasser ein schwacher Wasserdampfstrom geleitet. Nach $^1/_4$ Stunde begann langsam die Zersetzung des Ozonids, worauf der Wasserdampfstrom verstärkt wurde. Als nach etwa 6 Stunden das Destillat nur schwach sauer reagierte, wurde die Destillation abgebrochen, und der nicht flüchtige Anteil in siedendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen dieser Lösung schied sich eine bräunlichgelbe Masse ab; sie wurde mit 25% Salpetersäure behandelt wie früher[1]) angegeben. Nach beendeter Oxydation wurde die zurückbleibende Caryophyllensäure mit Kalilauge oder Natronlauge genau neutralisiert, das trockne Salz nach Perkin und Simonsen[2]) mit PCl_5 zur Umsetzung gebracht und das entstandene Chlorid in der Bombe mit der für 2 Atome berechneten Brommenge behandelt. Nach beendeter Reaktion strömte aus der geöffneten Bombe reichlich HBr heraus. Der Inhalt wurde mit Wasser und mit Äther herausgezogen und der Ätherauszug nach dem Trocknen mit Natr. sulf. sicc. abgedampft. Der Rückstand bildete eine dunkelbraunrote, nicht flüssige Masse, aus der das Brom nach v. Baeyer[3]), wie er es für die Überführung der Monobrompinsäure in Oxypinsäure vorschreibt, durch siedende Barytlauge eliminiert wurde. Aus der abfiltrierten Flüssigkeit wurde das Ba durch Schwefelsäure, die Bromwasserstoffsäure durch Silbercarbonat entfernt, das Filtrat durch H_2S vom gelösten

[1]) Dies. Journ. **122**, 273 (1929).
[2]) Journ. chem. Soc., London **95**, 1177 (1909).
[3]) Ber. **29**, 1908 (1896).

Silber befreit, das Filtrat abgedampft und mit Natronlauge neutralisiert. Die von Natriumsulfat befreite Lösung versetzte ich mit überschüssiger Bleiacetatlösung. Der entstandene gelblichweiße Niederschlag wurde auf der Nutsche mit Wasser, darauf mit Spiritus ausgewaschen und bei 105° getrocknet.

3,951 mg Subst.: 3,775 mg CO_2, 1,120 mg H_2O. — 3,296 mg Subst.: 2,494 mg $PbSO_4$ [1]).

$C_7H_{11}(OH)(COO)_2Pb$	Ber. C 26,54	H 2,95	Pb 50,86
	Gef. „ 26,06	„ 3,17	„ 51,69

Liegt die Substanz auch nicht in ganz reiner Form vor, so darf aus den Analysen auf eine Oxycaryophyllensäure von der Zusammensetzung $C_7H_{11}(OH)(COOH)_2$ geschlossen werden. Die Abspaltung des Broms aus der bromierten Caryophyllensäure scheint aber, wie andere Beleganalysen zeigten, aus irgendwelchen Gründen nicht immer in der Weise zu erfolgen, wie man es nach der v. Baeyerschen Darstellung der Oxypinsäure aus der Monobrompinsäure erwarten sollte.

In krystallinischer Form konnte die Oxycaryophyllensäure auf folgende Weise erhalten werden. Die Roh-Oxycaryophyllensäure, wie sie aus dem Silbersalz (vgl. oben) herauskommt, wurde durch Barytwasser in das Ba-Salz übergeführt, das Ba-Salz von dem sich langsam ausscheidenden $BaSO_4$ getrennt und die so gereinigte Verbindung in wäßriger Lösung der langsamen Krystallisation unterworfen. Das oxycaryophyllensaure Barium schied sich in Warzenform als kleine Kryställchen ab, die nach dem Trocknen analysiert wurden.

3,769 mg Subst.: 3,892 mg CO_2, 1,307 mg H_2O. — 3,414 mg Subst.: 2,185 mg $BaSO_4$.

Oxycaryophyllensaures Ba	Ber. C 32,01	H 3,56	Ba 40,72
	Gef. „ 28,16	„ 3,88	„ 37,66

Trotz krystallinischer Struktur der Substanz stimmen die Analysen weniger scharf auf oxycaryophyllensaures Barium als die des Bleisalzes. Immerhin darf man annehmen, daß, wie die Pinsäure durch Bromierung und Ersatz des Broms durch die OH-Gruppe in eine Oxypinsäure übergeführt werden kann,

[1]) Die in dieser Abhandlung angegebenen Mikroanalysen sind mit einer Ausnahme von Frl. A. Werner, Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig, ausgeführt worden.

so auch auf analogem Wege die Caryophyllensäure in eine Oxycaryophyllensäure.

Bei einem orientierenden Versuche wurde die Oxycaryophyllensäure mit 2-prozent. Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oxydiert. Die Oxydation ging scheinbar glatt von statten. Bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte zeigte es sich aber an den Analysendaten, daß ein Teil der Oxycaryophyllensäure unverändert geblieben war. Ein Abbau der Säure zur Oxyisovaleriansäure ließ sich außer an den Analysen noch daran erkennen, daß das Calciumsalz, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, einen buttersäureähnlichen Geruch gab.

B. Über die Pinsäure

Darstellung der Pinsäure nach v. Baeyer[1])

In der 10. Abhandlung[2]) wurde angegeben, daß Caryophyllensäure bei der Kalischmelze nach der Bredtschen Vorschrift[3]) reichlich Essigsäure und Isovaleriansäure liefert. Diese Versuche wurden, wie eingangs erwähnt, auf Pinsäure ausgedehnt, deren Darstellung nach v. Baeyer im folgenden beschrieben wird.

Es wurde vom französischen Terpentinöl ausgegangen und die bei $158—160^0{}_{743\,mm}$ übergehende Fraktion ($\alpha = -19^0$ bis -20^0) für die Oxydation benutzt. Je 100 g dieser Fraktion wurden in Arbeit genommen und unter kräftigem Rühren mit einem Motor und unter Eiskühlung tropfenweise mit 233 g $KMnO_4$ in wäßriger, warmer Lösung versetzt. Zur Entfernung der nicht sauren Anteile wird das Reaktionsprodukt zehnmal mit Äther (v. Baeyer) ausgeschüttelt; bei kräftigem Schütteln genügen auch 5—7 Ausschüttelungen. Die mit Äther behandelte Flüssigkeit wird nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und nach Sättigung mit Ammonsulfat zehnmal mit Äther ausgezogen; auch hier genügen 5—7 Ausschüttelungen. Der Ätherauszug wird eingedampft, der Rückstand mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und mit Natr. bicarbonat. neutralisiert,

[1]) Ber. **29**, 22 (1896).
[2]) Dies. Journ. **122**, 266 (1929).
[3]) Ann. Chem. **299**, 159 (1898).

was einige Zeit in Anspruch nimmt. Nach Abtrennung des schwerlöslichen nopinsauren Natriums wird das Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert, mit Ammonsulfat gesättigt und mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand, aus Roh-Pinonsäure bestehend, erstarrt teilweise, worauf die flüssigen Anteile der Säure im Vakuum fraktioniert destilliert werden. Die 2., 3. und 4. Fraktion erstarrt krystallinisch. Nach Abpressen der Krystalle auf Ton wird die Säure durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt: Schmp. 104,5—105,5° (nach v. Baeyer 103—105°). Die so erhaltene Pinonsäure war in Chloroformlösung optisch inaktiv. Die Säure auf den richtigen Grad der Reinheit zu bringen war leicht und mit wenig Verlust verknüpft. Nur in einem Falle, wo 300 g von der gleichen Pinenfraktion zu je 100 g verarbeitet worden waren, zeigte es sich, daß die Rohkrystalle sich nicht aus heißem Wasser umkrystallisieren ließen; erst nach längerem Stehen der Lösung fielen Krystalle aus, die aber bei etwa 60° unscharf schmolzen. Der Schmelzpunkt ließ sich nur bis etwa 70° erhöhen. Wurde die Substanz mit einem Gemisch von wenig absolutem Äther mit Ligroin ausgewaschen und darauf aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert, so schmolzen die gut ausgebildeten Krystalle bei 58—60°. Ähnliche Schwierigkeiten beim Reinigen der Pinonsäure hatten auch Perkin und Simonsen[1]). Sie veresterten die Säure mit Alkohol und Schwefelsäure, verseiften den Äthylester und bekamen unter einigen Schwierigkeiten die Pinonsäure vom Schmp. 103—105°.

Durch Bromlauge wurde die Pinonsäure vom Schmp. 104,5 bis 105,5° in Mengen von je 5 g nach der v. Baeyerschen Vorschrift in Pinsäure übergeführt. Zu beachten ist nur, daß nach Ausscheidung des Bromoforms auf Zusatz der Bromlauge genügend Natronlauge zugegeben wird, ferner daß zur Zerlegung des pinsauren Natriums ausreichend Schwefelsäure vorhanden ist. Die Ausbeuten sind dann an Rohprodukt so, wie sie v. Baeyer angibt. Zur Reinigung der Säure benutzt man Wasser von 30°, und zwar so viel, daß die Substanz sich beim öfteren Umschütteln gerade löst. Beim langsamen Verdunstenlassen der Lösung erhält man zuerst Anteile, die bei 95–99°

[1]) Journ. chem. Soc., London **95**, II, 1174 (1909).

(beispielsweise) schmelzen, darauf solche von 88—92°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren der gereinigten Substanz geht der Schmelzpunkt der zuerst ausfallenden Anteile auf 99—101° oder auch auf 99,5—102°. Für die Kalischmelze reinigte ich die Substanz so weit, daß sie bei 99—102° schmolz (Schmelzpunkt der reinen Pinsäure nach v. Baeyer: 101—102,5°). Die Reinigung war verlustreich.

Wie die Caryophyllensäure gegen hochprozentige Salpetersäure beständig ist, so wird auch die Pinsäure von hochprozentigen Säuren schwer oder gar nicht angegriffen[1]), wovon ich mich durch Versuche überzeugte. Z. B. mehrstündiges Erhitzen mit 37% Salzsäure in der Bombe veränderte die Pinsäure nur unwesentlich.

Kalischmelze. Die Versuchsanordnung war in der Hauptsache die gleiche wie bei der Kalischmelze der Caryophyllensäure[2]). Je 3 g Pinsäure (Schmp. 99—102°) und 24 g Kali wurden in einem geräumigen Silbertiegel mit 8 g Wasser übergossen und mit fortwährend bewegter Bunsenflamme langsam auf 135° erhitzt (Thermometerkugel oben am Innenrande des Tiegels). Die ersten Gasblasen zeigten sich, ihre Zahl vermehrte sich beim weiteren Erhitzen auf 170°, bis bei 210 bis 220° ein gleichmäßiges schwaches Schäumen auftrat. Gegen Schluß der Schmelze wurde die Temperatur auf 240° und kurz noch auf 260° erhöht. Dauer des Schmelzprozesses: 3 Stunden. Die Zersetzungstemperatur der Pinsäure liegt etwas höher als die der Caryophyllensäure, welche etwa 180° betrug.

Das Material aus drei Kalischmelzen wurde vereinigt, in Wasser gelöst und die klare Lösung unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure, entsprechend 63 g konz. Schwefelsäure, versetzt und mit Wasserdampf fraktioniert destilliert. Die 5. Fraktion war nur noch schwach sauer. Die Verarbeitung der Fraktionen wird weiter unten angegeben. Der Kolbenrückstand wurde etwas abgedampft, vom ausgeschiedenen Kaliumbisulfat abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Der rein weiße Rückstand (5,4 g aus 9 g angewandter Pinsäure) war ein Gemisch von derben

[1]) v. Baeyer, Ber. **29**, 326 (1896).
[2]) Dies. Journ. **122**, 278 (1929).

Prismen, federförmigen Krystallen und Mischkrystallen, Schmelzpunkt: 96—103°, eine Mischprobe mit Pinsäure vom Schmelzpunkt 99—101° schmolz bei 74—94°. In einem anderen Falle, wo der Rückstand 26% der angewandten Pinsäure betrug, schmolz das krystallinische Gemisch höher, und zwar bei 107 bis 109°.

Von den vielen Versuchen, die zur Trennung des Säuregemisches unternommen wurden, sollen nur zwei angeführt werden. Andere Versuche, die Identität der Säuren durch Überführung der Kalksalze in die Silbersalze zu erbringen, wie es bei der Caryophyllensäure geschah, führten nicht zum Ziel und mögen übergangen werden.

1. Versuch. Die Fraktionen der Wasserdampfdestillation wurden mit n/10-NaOH neutralisiert, die Natronsalze zur Trockne verdampft und nach Holzmann[1]) mit berechneten Mengen n/1-H_2SO_4 versetzt, worauf Wasserdampf durchgeleitet wurde. In den ersten Fraktionen trat deutlicher Baldriangeruch auf. Diese Fraktionen wurden wieder in die Natronsalze verwandelt und nach Zusatz der berechneten Mengen n-H_2SO_4 mit Wasserdampf behandelt. Von den erhaltenen Fraktionen wurde u. a. auch die vierte mit n/10-NaOH genau neutralisiert und die Natronlösung mit überschüssiger 10-proz. Silbernitratlösung versetzt. Der allmählich einsetzende Niederschlag wurde in der üblichen Weise zur Analyse vorbereitet.

7,797 mg Subst.: 4,765 mg Ag = 61,11% Ag, ber. für Silberacetat 64,63% Ag.

Wie ersichtlich, stimmt die Analyse nur schlecht auf Silberacetat.

2. Versuch. Das Material aus drei Kalischmelzen wurde vereinigt, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt, wobei das Destillat in 5 Fraktionen aufgefangen wurde. Alle fünf wurden mit n/1-NaOH genau neutralisiert. Die 1. Fraktion wurde für sich allein untersucht (= *a*), die anderen vier zusammen (= *b*).

a) Die eingedampften Natronsalze betrugen 5 g. Nach Zusatz von 50 ccm n/1-H_2SO_4 wurde Wasserdampf durchgeleitet, das Destillat in 6 Fraktionen aufgefangen, von denen ich nur

[1]) Arch. d. Pharm. **236**, 429 (1898); dies. Journ. **122**, 280 (1929).

die 1., 2. und 6. näher untersuchte. Nach Neutralisation der übergegangenen Säuren mit n/1-NH_3 wurden die Ammonsalze im Vakuum über Schwefelsäure auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingedunstet. Machte sich jetzt eine schwache Rötung des Lackmuspapiers bemerkbar, so wurde durch wenig n/1-NH_3 die Neutralität wieder hergestellt. Zu der neutralen Flüssigkeit wurde n/2-$AgNO_3$ im Überschuß gegeben, wobei nur eine schwache Trübung oder Opalescenz der Lösung eintrat. Nach einem oder mehreren Tagen bildete sich ein weißer oder weißlicher Niederschlag. Den Fällungen der 1. und 2. Fraktion, von denen die erste kräftig nach Baldrian roch, waren geringe Mengen feiner bräunlichgelber Flöckchen beigemengt, die im Gegensatz zu den analogen Versuchen bei der Caryophyllensäure nicht entfernt werden konnten. Die Silberniederschläge wurden abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, auf Ton gestrichen und schließlich 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Fällung des Silbersalzes von der 1. Fraktion wurde fraktioniert vorgenommen; ich erhielt hierbei 3 Anteile, die mit α), β), γ) bezeichnet sind. Die Analysen der 1., 2. und 6. Fraktion ergaben folgende Werte:

1. Fraktion:

α) 4,861 mg Subst : 4,329 mg CO_2, 1,430 mg H_2O. — 8,570 mg Subst.: 4,760 mg Ag = 55,54 % Ag.

β) 7,828 mg Subst.: 4,313 mg Ag = 55,10 % Ag.

γ) 8,260 mg Subst.: 4,629 mg Ag = 56,04 % Ag.

Ber. für	Ag-isovalerianat	Ag-acetat	Gef.	
C	28,73 %	14,39 %	α)	24,29 %
H	4,34	1,81		3,29
Ag	51,63	64,63		55,54
			β)	55,10
			γ)	56,04

2. Fraktion:

3,365 mg Subst.: 2,133 mg Ag = 63,39 % Ag, ber. für Ag-acetat 64,63 % Ag.

6. Fraktion:

9,038 mg Subst.: 5,785 mg Ag = 64,01 % Ag, ber. für Ag-acetat 64,63 % Ag.

b) Die mit n/1-NaOH neutralisierten 4 Fraktionen wurden zusammen eingedampft und nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure (hierbei Geruch nach Essigsäure!) mit Wasserdampf behandelt. Von den 5 Fraktionen, die erhalten wurden

dunstete ich die zweite nach Neutralisation mit NH_3 im Vakuum wie oben angegeben ein. Ich erhielt mit Silbernitrat einen grauweißen Niederschlag, der aus verfilzten Nädelchen bestand (= α). Die Mutterlauge von diesem Niederschlage schied nach einiger Zeit nochmals grauweiße Krystalle ab, die gleichfalls analysiert wurden (= β).

α) 3,160 mg Subst.: 1,840 mg CO_2, 0,640 mg H_2O, 2,020 mg Ag.
β) 3,752 mg Subst.: 2,433 mg Ag.

Ber. für	Ag-acetat	Ag-isovalerianat	Gef.
C	14,39 %	28,73 %	α) 15,88 %
H	1,81	4,34	2,27
Ag	64,63	51,63	63,92 β) 64,85 %

Die 5. Fraktion wurde nach Neutralisation mit n/1-NaOH eingedampft, Rückstand = 0,22 g. Mit dieser Menge wurde mittels der Kakodylprobe sicher und einwandfrei Essigsäure nachgewiesen.

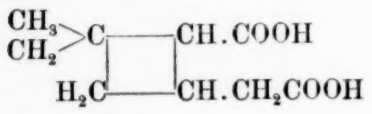
Ergebnis. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß nach Holzmann die höher molekularen gesättigten Fettsäuren mit Wasserdampf leichter flüchtig sind als die niedermolekularen. Holzmann ging, wie in der X. Abhandlung bereits angegeben wurde, von einer wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Säuren aus; den Salzen setzt er portionsweise abgemessene Mengen Schwefelsäure zu mit dem Ergebnis, daß die jeweils kohlenstoffreichere Säure aus dem Gemische mit Wasserdampf übergeht; bei genügender Anzahl von Fraktionen wurden gute Ergebnisse erzielt. Die Holzmannsche Arbeitsweise hat bei der Caryophyllensäure dahin geführt, daß wir die bei der Kalischmelze erhaltenen Spaltprodukte Essigsäure und Isovaleriansäure analytisch sicher nachweisen konnten. Bei der Aufarbeitung und Trennung der Spaltprodukte von der Kalischmelze der Pinsäure waren die Schwierigkeiten erheblicher. Der Nachweis der Essigsäure konnte, wie aus den Analysen unter b) ersichtlich ist, einwandfrei geführt werden. Die Werte für C und H stimmen bei dem zuerst ausgefallenen Silbersalz (α) leidlich gut, der Ag-Werte gut, besonders gut bei der β-Analyse. In den unter b) aufgeführten Fraktionen finden wir in Übereinstimmung mit der Holzmannschen Methodik die Essigsäure angereichert; die unter a) aufgeführte 1. Fraktion mußte demnach die Isovaleriansäure — nur um diese konnte es sich

bei der Konfiguration der Pinsäure handeln — besonders reichlich enthalten. Der kräftige und charakteristische Geruch nach Baldrian wies schon auf die Anwesenheit der Isovaleriansäure. Die Analysenwerte (α, 1. Fr.) liegen aber in der Mitte zwischen den für Isovaleriansäure und Essigsäure errechneten Werten, freilich näher den für Isovaleriansäure geforderten Werten. Bei der fraktionierten Fällung des Silbersalzes (a, 1. Fr., β) erhielt ich einen Ag-Wert, der nur 3,5% vom theoretischen abweicht: 55,10% Ag, theor. 51,63%. Man sieht, daß in den aus der 1. Fraktion gewonnenen 6 Fraktionen (= a) immer noch sehr erhebliche Mengen Essigsäure enthalten sind, in der ersten weniger, dagegen mehr in den folgenden, so daß die letzte 6. Fraktion fast nur Essigsäure enthält.

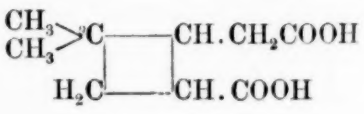
Bei der Kalischmelze der Pinsäure entsteht im Gegensatze zur Caryophyllensäure mehr Essigsäure als Isovaleriansäure. Wenn es sich um einen solchen Fall handelt, wird sich (das hat die vorliegende Untersuchung gezeigt) in den zuerst übergehenden Anteilen der Wasserdampfdestillation neben wenig Isovaleriansäure reichlich Essigsäure vorfinden. Eine wiederholte Wasserdampfdestillation wird dann Erfolg haben, wenn der zur Zerlegung der Na-Salze benötigte Zusatz von Schwefelsäure entsprechend dem geringen Gehalte an Isovaleriansäure gering bemessen wird.

C. Zur Konstitution der Caryophyllensäure

Untersuchungen, die Konstitution der Caryophyllensäure aufzuklären, sind 1934 von Evans, Ramage und Simonsen[1]), 1935 von Ramage u. Simonsen[2]), von Ruzicka u. Wind[3]), von Ruzicka[4]) und von Rydon[5]) erschienen und haben ergeben, daß dieser Säure die folgende Konstitution zugeschrieben werden muß:

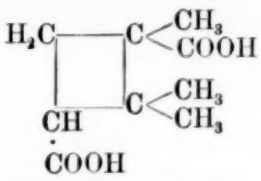


oder



[1]) Journ. chem. Soc., London **1934**, S. 1806.
[2]) Journ. chem. Soc., London **1935**, S. 532.
[3]) Helv. chim. Acta **18**, 219 (1935).
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 519 (1935).
[5]) Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 557 (1935).

Die früher aufgestellte Formel

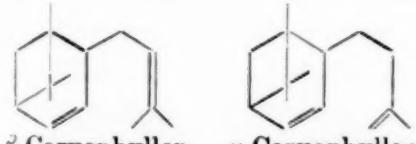


dürfte nicht mehr in Frage kommen.

D. Über die einheitliche Zusammensetzung des γ-Caryophyllens

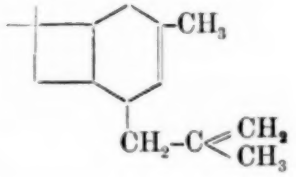
Ruzicka bezweifelt in seiner Arbeit über den Abbau des Caryophyllens mit Ozon[1]) die Einheitlichkeit des γ-Caryophyllens, das erstmalig von A. Lewinsohn und mir[2]) dargestellt wurde. Des besseren Verständnisses wegen sei vorausgeschickt, daß man den γ-Kohlenwasserstoff 1. frei von α-Kohlenwasserstoff aus dem blauen β-Caryophyllennitrosit[3]) durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung desselben erhält, 2. aus der Mutterlauge, die bei der Darstellung des blauen Nitrosits zurückbleibt; dieses letztere Präparat enthält etwas α-Caryophyllen, das aber bei einer fraktionierten Destillation bis auf weniger als 1% entfernt werden kann. Um das γ-Caryophyllen als einheitlich zu bezeichnen, fehlt es nach Ruzickas Meinung an exakten Beweisen. Er gibt zu bedenken, ob nicht bei der Nitrositdarstellung eine teilweise Isomerisierung der natürlichen Caryophyllene stattfindet, so daß dem γ-Caryophyllen unerwünschte Begleitkörper beigemengt sein könnten.

Im α-, β- und γ-Caryophyllen sind je 2 Doppelbindungen enthalten; für den β- und γ-Kohlenwasserstoff ist ihre Lage von mir folgendermaßen angenommen worden:



β-Caryophyllen γ-Caryophyllen

oder nach Ruzicka[4])



[1]) Helv. chim. Acta **14**, 410 (1931).
[2]) Ann. Chem. **359**, 251 (1903).
[3]) $[\alpha]_D = +1666$, nicht $+166°$, wie Ruzicka angibt.
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 519 (1935).

Daß von den beiden Doppelbindungen die eine im Sechsring liegt, die andere in der Seitenkette, wird durch folgende Versuche gestützt.

Wird gut ausfraktioniertes γ-Caryophyllen mit Wasserstoff und Palladiumkatalysator nach Paal hydriert, so gelangen wir zu einem γ-Dihydrocaryophyllen; genau die für eine Doppelbindung benötigte Menge Kubikzentimeter Wasserstoff wird hierbei aufgenommen. Bekannt ist, daß der durch das Palladium angeregte Wasserstoff besonders leicht Doppelbindungen aliphatischer Ketten absättigt. Dieses Dihydrocaryophyllen ist dadurch gekennzeichnet, daß es mit Mercuriacetat in wäßriger Lösung bei 0° kein Anlagerungsprodukt gibt, was gleichfalls für die Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette spricht. Beim Grignardieren von γ-Caryophyllendihydrochlorid nach A. Hesse[1]) wurde ebenfalls ein γ-Dihydrocaryophyllen[2]) erhalten, das weniger stark nach links drehte als der isomere Kohlenwasserstoff und in den anderen physikalischen Daten mit ihm übereinstimmte bis auf kleine Abweichungen, die in der verschiedenen Konstitution beider begründet sind. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden ist, daß der durch Grignardierung entstandene Kohlenwasserstoff mit Mercuriacetatlösung bei 0° ein Hg-Anlagerungsprodukt liefert, das, mit Jodkalium umgesetzt, die bei 131—133° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{26}Hg(OH)J$ gibt. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß das Quecksilber sich an die dazu disponierte extracyclische Doppelbindung angelagert hat. Durch den Grignardierungsprozeß sind bei Anwendung von überschüssigem Magnesium die beiden Moleküle HCl glatt eliminiert worden unter Hydrierung der Ringdoppelbindung. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß Caryophyllen durch Platinmohr zu einem Tetrahydrocaryophyllen, $C_{15}H_{28}$, hydriert worden ist (Semmler).

Es lassen sich noch weitere Beweise für die Einheitlichkeit des γ-Caryophyllens geben. γ-Caryophyllen besitzt, wenn es aus der Mutterlauge von der Nitrositdarstellung stammt, nach der fraktionierten Destillation ein Drehungsvermögen $\alpha_{10\,cm}$ von rund $-22°$; geht man bei der Darstellung des γ-Kohlen-

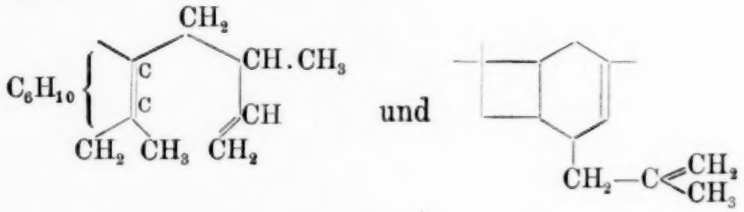
[1]) Ber. **39**, 1127 (1906).
[2]) Dies. Journ. **117**, 281 (1927).

wasserstoffs vom blauen β-Nitrosit aus, so zeigt ein solches Präparat ein $\alpha_{10\,cm}$ von -24^0. Einen höheren Drehungswinkel habe ich bis jetzt nicht beobachtet. Der Unterschied in der Drehung der beiden γ-Caryophyllenpräparate ist also gering. Die Ausbeuten an Nitrosochlorid und an Dihydrochlorid sprechen ganz und gar nicht dafür, daß γ-Caryophyllen nicht einheitlich zusammengesetzt ist: an γ-Caryophyllennitrosochlorid wurden 104 % erhalten, an γ-Caryophyllendihydrochlorid 73 % erhalten[1]). Da β-Caryophyllen durch Säuren leicht isomerisiert wird, betragen die Ausbeuten an dem blauen β-Nitrosit nur wenig über 20 %, weil bei der Darstellung ein teilweiser Übergang des β-Kohlenwasserstoffes in den γ-Kohlenwasserstoff stattfindet. Anders liegen die Verhältnisse beim α-Caryophyllen, das in recht reiner Form im Hopfenblütenöl enthalten ist. Um das blau gefärbte, optisch inaktive Nitrosit des α-Caryophyllens herzustellen, benutzt man dieselbe Darstellungsweise wie beim blauen β-Nitrosit. Die Ausbeute ist keine gute, etwas schlechter sogar als beim β-Nitrosit. Erhöhen läßt sie sich dadurch, daß man die Mutterlauge von der Nitrositdarstellung mit Wasser wäscht und darauf mit Wasserdampf übertreibt. Aus der so gereinigten Mutterlauge kann man wiederum blaues Nitrosit (α-) herstellen und diese kurz skizzierte Behandlung mehrmals wiederholen, wobei man auf eine Ausbeute von 40 % und mehr kommt[2]). Das rührt davon her, daß α-Caryophyllen gegen Säurewirkung beständiger ist als der β-Kohlenwasserstoff.

Bei der Besprechung der beiden Nitrosite des β- und α-Caryophyllens gibt Ruzicka seiner Verwunderung darüber Ausdruck, daß trotz gleichem Schmelzpunkte die Mischprobe beider Verbindungen eine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung zeigt (17—20°)[3]). Zunächst unterscheiden sich die beiden Nitrosite durch ihre Krystallform: das β-Nitrosit besteht aus langen, dünnen, blauen, prismenförmigen Nadeln, das α-Nitrosit aus prächtig blau gefärbten viereckigen Täfelchen[4]). Dann ist es auch als wahrscheinlich anzunehmen, daß α- und β-Caryophyllen keine chemisch identische Körper sind. Von einer optischen Isomerie der beiden Nitrosite kann keine Rede sein.

[1]) Ann. Chem. **388**, 154 (1912); K. Meyer, Diss. Leipzig 1912, S. 28.
[2]) Ann. Chem. **388**, 148 (1912).
[3]) Dies. Journ. **120**, 141 (1928). [4]) Dies. Journ. **83**, 487 (1911).

Noch aus einem anderen Grunde als den oben erwähnten glaubt Ruzicka die Einheitlichkeit des γ-Caryophyllens in Zweifel ziehen zu müssen. In Gemeinschaft mit Herrn Hacker habe ich ein Spaltprodukt des γ-Caryophyllenozonids, ein Keton, $C_{10}H_{18}O$, erhalten. Dieses Abbauprodukt ließe sich nach Ruzickas Meinung nicht mit den von uns in Vorschlag gebrachten Caryophyllenformeln in Einklang bringen. Ohne näher auf diesen Punkt einzugehen, will ich nur auf eine Arbeit von A. Verley[1]) hinweisen über die Umlagerung der Ozonide. Dieser Autor weist erneut darauf hin, daß die Lage von Doppelbindungen nicht immer ohne weiteres aus der Zersetzung der Ozonide abgeleitet werden darf, weil diese Umlagerungen erleiden können. Noch andere Umlagerungen sind möglich, bedingt durch zahlreiche Faktoren wie Temperatur, Ozonkonzentration und besondere Zersetzungsart. Da wir im Caryophyllenmolekül 2 Doppelbindungen haben, so werden erst recht Umlagerungen schwer kontrollierbarer Art entstehen. Nicht unbedenklich scheint mir die lange Erhitzung bei der Zersetzung des von Ruzicka erhaltenen Ozonids in Eisessig zu sein. Vielleicht läst es sich so erklären, daß er im Laufe eines Jahres (1935) zwei verschiedene Formeln für Caryophyllen aufgestellt hat:



Was die Semmler-Deußenschen Formeln für β- (= I) und γ- (= II) Caryophyllen (vgl. S. 43) anbetrifft, so halte ich auch jetzt noch die Formulierung der aliphatischen Seitenkette für diejenige, die den bekannten Reaktionen am besten gerecht wird, und zwar aus folgenden Gründen.

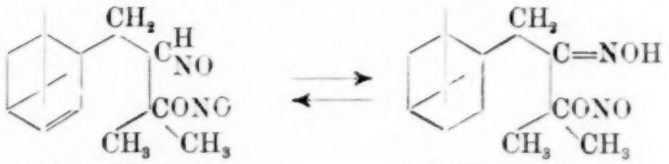
Daß I und II identische Dihydrochloride geben, ist einleuchtend. Durch Anlagerung von N_2O_3 an I entsteht das blaue β-Nitrosit; die Umwandlung desselben in das farblose monomolekulare Nitrosit und seine Rückverwandlung in das

[1]) Chem. Zentralbl. **1928**, II, 2000.

blaue Nitrosit sind ausführlich früher[1]) beschrieben worden. Jul. Schmidt hat die Verhältnisse beim Trimethyläthylennitrosit folgendermaßen formuliert[2]):

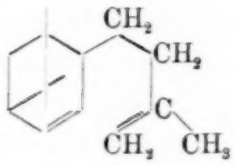
a) b)

Durch Kalilauge geht a), eine blaugefärbte Flüssigkeit, in b), eine farblose Verbindung, über; durch Eisessig läßt sich b) wieder in die blau gefärbte Verbindung zurückverwandeln. Auf gleiche Weise gelang Herrn E. Bauke[3]) die Überführung des blauen β-Caryophyllennitrosits in das farblose Nitrosit und dessen Rückverwandlung in das blaue. Die Formulierung dieses Vorganges besteht auch jetzt noch zu Recht (a. a. O. S. 75):



blaues Nitrosit farbloses Nitrosit

Schließlich ist die Bildung von Bernsteinsäure bei der Ozonisierung von γ-Caryophyllen nur so recht zu verstehen, wenn der Seitenkette dieses Kohlenwasserstoffs die folgende Struktur zukommt:



E. Über A. Ch. Chapmans „Humulen"

Nachdem ich 1928[4]) ausführlich die Identität des α-Caryophyllens mit Chapmans Humulen begründet habe, vertritt Chapman noch weiter seinen Standpunkt von der chemischen Verschiedenheit des Humulens von α-Caryophyllen[5]). Aber auch

[1]) Dies. Journ. **114**, 74 u. 108 (1926).

[2]) Eine Zusammenstellung der Literatur hierüber findet man a. a. O. S. 74.

[3]) Diss. Leipzig 1925; a. a. O. S. 108.

[4]) Dies. Journ. **120**, 133—142 (1928).

[5]) Journ. Chem. Soc., London **1929**, S. 359.

andere englische Forscher wie Evans, Ramage und Simonsen[1]) wenden in einer gemeinschaftlichen Arbeit für das α-Caryophyllen die Bezeichnung Humulen an z. B. Nitrosohumulen, Aminodihydrohumulen. Die tabellarische Übersicht, die ich auf S. 142 dieses Journals (a. a. O.) von den Derivaten des Caryophyllens und „Humulens" (aus Hopfenblütenöl) gegeben habe, genügte Chapman nicht, seinen Standpunkt zu ändern. Nach seiner Ansicht kann Humulen aus folgenden Gründen nicht identisch mit Caryophyllen (d. i. α-Caryophyllen) sein: 1. liefert das Humulen keinen krystallinischen Alkohol, 2. ist das Nitrosit verschieden von dem des Caryophyllens (d. i. β-Caryophyllen).

Chapman hat bei der fraktionierten Destillation einer größeren Menge Caryophyllen keinen inaktiven Kohlenwasserstoff erhalten, der die Eigenschaften eines Caryophyllens besaß[2]). Seine Ansicht ist, daß Humulen und Caryophyllen (d. i. α-Caryophyllen) nahe verwandt seien; es sei nicht unmöglich, daß bei gewissen Reaktionen intramolekulare Verschiebungen auftreten könnten, die den einen Kohlenwasserstoff in den anderen überführen.

Vorausschicken will ich, daß in dem Nelkenölsesquiterpengemisch β- und wohl auch γ-Caryophyllen neben wenig α-Caryophyllen[3]), dem Humulen Chapmans, enthalten sind, außerdem in den höchst- und niedrigstsiedenden Anteilen Kohlenwasserstoffe mit stärkerer optischer Drehung. In den höchstsiedenden Anteilen der Nelkenblütenölsesquiterpene reichert sich neben dem inaktiven α-Caryophyllen ein Kohlenwasserstoff an, der eine ziemlich starke Linksdrehung aufweist, wodurch die optische Inaktivität des α-Caryophyllens verdeckt wird. Die Hauptsache ist und bleibt, daß in den höchstsiedenden Anteilen die Ausbeute an α-Caryophyllennitrosochlorid zunimmt, ein Beweis für mich, daß der Gehalt an inaktivem α-Caryophyllen (Chapmans Humulen) zunimmt. Würden wir die höchstsiedenden Fraktionen, die in den Tabellen meiner IX. Abhandlung von 1928 S. 137 und 138 wiedergegeben sind, noch 6—12mal durch fraktioniert

---

[1]) Journ. chem. Soc., London **1934**, S. 1806.

[2]) Im Original: No inactive hydrocarbon having all the properties of Caryophyllen has ever been obtained . . .

[3]) Sein Siedepunkt liegt etwas höher als der des β- und γ-Kohlenwasserstoffs.

haben, so würde die optische Drehung wie bei den Versuchen der Herren Lewinsohn und Loesche (S. 134 u. 135) auf $\alpha = -4^0$ heruntergegangen sein.

Von den Einwänden, die Chapman für seine Ansicht vorbringt, daß Humulen nicht identisch ist mit α-Caryophyllen, sind die folgenden drei bemerkenswert: 1. Humulen liefert keinen krystallinischen Alkohol, 2. das Humulennitrosit ist verschieden von dem Caryophyllennitrosit, 3. Chapman hält es nicht für ausgeschlossen, daß bei der Darstellung gewisser Derivate des Caryophyllens intramolekulare Verschiebungen auftreten können, die den einen Kohlenwasserstoff in den anderen (Humulen $\rightleftarrows$ Caryophyllen) überführen.

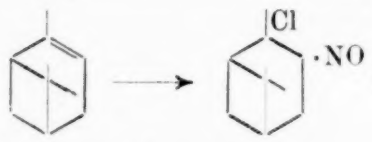
Nach Chapman ist das Humulen nicht befähigt, einen krystallinischen Alkohol zu bilden, wie Caryophyllen den krystallinischen Isocaryophyllenalkohol, $C_{15}H_{25}OH$. Bekanntlich gibt Caryophyllen beim Erhitzen mit Schwefelsäure–Eisessig den optisch inaktiven Isocaryophyllenalkohol, $C_{15}H_{25}OH$ vom Schmp. 95—96°. dagegen bei Behandlung mit einem Schwefelsäure-Äthergemisch nach Asahina und Tsukamoto[1]) einen optisch inaktiven α-Isocaryophyllenalkohol vom Schmp. 116 bis 117° und einen optisch schwach linksdrehenden β-Isocaryophyllenalkohol vom Schmp. 95,5°. Ob dieser β-Isocaryophyllenalkohol vom Schmp. 95,5 und einem $[\alpha]_D$ von $-5{,}86^0$ identisch ist mit dem optisch inaktiven Isocaryophyllenalkohol vom Schmelzpunkt 95—96°, ist ungewiß, ebenso ungewiß, von welchem Caryophyllenkohlenwasserstoff er sich ableitet. Alle diese Verbindungen gehören dem tricyclischen System an, sind also nicht ohne weiteres zur Entscheidung vorliegender Frage geeignet, dagegen der zweite Einwand Chapmans, daß das Humulennitrosit von dem des Caryophyllens verschieden sei. Dieser zweite Einwand ist mit dem dritten zugleich abzuhandeln, es sei nicht unmöglich, daß bei gewissen Reaktionen intramolekulare Verschiebungen auftreten könnten, die den einen Kohlenwasserstoff in den anderen überführen.

Zunächst ist Chapman darin durchaus beizustimmen, daß Humulennitrosit verschieden ist von dem Caryophyllennitrosit;

[1]) Vgl. Schwechten, Diss. Leipzig 1927; dies. Journ. **114**, 120 (1926).

außer durch ihre Krystallform unterscheiden sie sich durch ihr optisches Verhalten: Humulennitrosit ist optisch inaktiv, polarimetrisch einwandfrei nachgewiesen mit Hilfe des bekannten Beckmannschen Intensivbrenners (Blaufärbung der Lösung!). Die Mischprobe der beiden Nitrosite ergab eine Schmelzpunktserniedrigung von 17—20°. Weitere Angaben auf S. 45!

Die krystallinischen Anlagerungsverbindungen des Caryophyllens wie das Nitrosochlorid (Schmp. 177°), Nitrosat und Nitrosit unterscheiden sich in einem Punkte: Nitrosochlorid und Nitrosat sind optisch inaktiv und geben identische Nitrolbenzylaminbasen; das Nitrosit dagegen ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +1666°$. Nitrosochlorid und Nitrosat werden bei einer Temperatur von $-15°$ bis $-20°$ dargestellt, wobei eine intramolekulare Umlagerung nicht so leicht eintritt. Bekanntlich gibt auch der optisch inaktive labile Kohlenwasserstoff, α-Pinen, mit Nitrosylchlorid bei tiefer Temperatur das α-Pinennitrosochlorid



ohne daß eine intramolekulare Umlagerung eintritt. Da das Sesquiterpengemisch des Caryophyllens optisch inaktives Nitrosochlorid, Nitrosat und daraus eine optisch inaktive Nitrolaminbase liefert, sind wir durchaus berechtigt anzunehmen, daß der Kohlenwasserstoff, der diesen Anlagerungsverbindungen zugrunde liegt, optisch inaktiv sein muß, er wurde von mir α-Caryophyllen genannt. Nun haben wir ein Nitrosochlorid und Nitrosat in analoger Weise aus den Sesquiterpenen des Hopfenblütenöles dargestellt[1]) und haben diese Verbindungen und die aus ihnen gewonnene Nitrolaminbasen für völlig identisch, auch in optischer Beziehung, mit dem Nitrosochlorid, dem Nitrosat und der Nitrolaminbase des α-Caryophyllens gefunden. Der logische Schluß hieraus ist: der Kohlenwasserstoff, der diesen aus den Hopfenblütenölsesquiterpenen abgeschiedenen Anlagerungsverbindungen, dem Nitrosochlorid und dem Nitrosat zugrunde liegt, muß das optisch inaktive α-Caryophyllen sein.

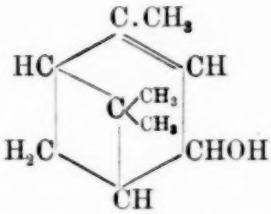
Nun noch der letzte Einwand Chapmans! Das „Humulen"-

[1]) Dies. Journ. **83**, 485 (1911); Ann. Chem. **388**, 147—151 (1912).

nitrosit ist verschieden von dem Caryophyllennitrosit, genauer β-Caryophyllennitrosit, da dieses sich von dem optisch aktiven β-Caryophyllen ableitet. Daß dem „Humulen"-nitrosit der bis jetzt noch nicht rein dargestellte optisch inaktive Kohlenwasserstoff, das α-Caryophyllen, zugrunde liegt, dafür brauche ich nur meine Worte zu wiederholen, die ich 1912 in den Annalen **388**, 149 gesagt habe: „Wenn also eine Fraktion vom Sdp.$_{10\,mm}$ 118 bis 119° und $\alpha_{10\,mm}$ von etwa 25′ 108% Nitrosochlorid (= 82% α-Caryophyllenkohlenwasserstoff) und rund je 40% Nitrosat und Nitrosit liefert, wenn ferner die genannte Fraktion außer α-Caryophyllen noch ungefähr 4% aktives β- bzw. γ-Caryophyllen enthält, wenn man schließlich den Umstand in Betracht zieht, daß Reaktionen wie die Anlagerung von NOCl, N_2O_4, N_2O_3 usw. nie völlig quantitativ verlaufen, so läßt sich sehr wohl der Schluß ziehen, daß das blaue bei 116° schmelzende, inaktive Nitrosit ebenfalls ein Derivat des inaktiven α-Caryophyllens ist; es ist deshalb als α-Caryophyllennitrosit zu bezeichnen."

F. Versuch, dem Caryophyllenmolekül ähnlich zusammengesetzte Verbindungen zu synthetisieren (mit E. Rottsahl)

In der Annahme, daß das für die aktiven Caryophyllene vorgeschlagene Ringsystem dem des Pinens mit seinem in einem Sechsring eingelagerten Tetramethylenring gleicht, kommen in erster Linie für synthetische Versuche in Betracht: Verbenol und Pinocampheol, als Pinenabkömmlinge von der Struktur des Pinens. Besonders das Verbenol, ein sekundärer Alkohol, $C_{10}H_{16}O$, schien sich für unsere Zwecke zu eignen. Seine Formel ist folgende:



Uns stand ein Quantum rechtsdrehendes Roh-Verbenol zur Verfügung, das uns in dankenswerter Weise Herr Prof. Wienhaus überlassen hatte. Folgende Tabelle gibt über die Zusammensetzung des Roh-Verbenols einen Einblick. Es wurden

118 g davon der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, von den einzelnen Fraktionen die Menge und die optische Drehung im 10 cm-Rohre ermittelt.

Fraktion	1	2	3	4	5	6
Siedetemp. bei 10 mm D . .	90—92°	92—93,5°	93,5—94,5°	94,5—98°	98—105°	über 105°
$\alpha_{10\,cm}$	+25,64°	+31,15°	+36,86°	+48,87°	51,05°	—
Menge in g . .	4,3	33,3	19,7	47,3	8,9	2,5 = 11

Versuche[1]), das Roh-Verbenol durch Veresterung mit Borsäure oder mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung zu reinigen, mögen übergangen werden, da sie ergebnislos verliefen. Nach mancherlei Vorversuchen gingen wir dazu über, aus den höchstdrehenden Fraktionen das Verbenol durch katalytische Hydrierung in Verbanol überzuführen. Mit dem Paalschen Palladiumkatalysator gelang dies nur unvollkommen; erst bei Anwendung des Willstätter-Fokinschen Pt-Präparates wurden 2 Atome Wasserstoff quantitativ aufgenommen. 10 g dieses so gewonnenen Roh-Verbanols wurden in Anlehnung an die Vorschrift von Blumann und Zeitschel[2]) unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6 g CrO_3 in 12 g 75-prozent. Essigsäure tropfenweise versetzt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und 4-mal ausgeäthert, der Ätherlösung feste Soda zugegeben und nach der Wasserdampfdestillation das Rohprodukt getrennt und dieses sofort ins Semicarbazon übergeführt. Aus 32 g Roh-Verbanon erhielten wir 18,8 g Semicarbazon (Schmp. 225° u. Zers.). 15 g des Semicarbazons wurden mit einer heißgesättigten Lösung von Oxalsäure zum Sieden erhitzt. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation ging das Keton über, das ausgeäthert wurde. Nach dem Trocknen des Äthers mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers ging das Verbanon im Vakuum von 8–9 mm bei 93–94° über: Ausbeute = 9,5 g und $\alpha_{10\,cm} = +49{,}46°$. Der Vorlauf von 0,7 g bei 90—93° wurde abgetrennt. Das Verbanon versuchten wir mit Hilfe der Grignardschen Reaktion mit Isoamylbromid zu kuppeln. Das Isoamylbromid wurde

[1]) Die Versuche wurden 1931 durchgeführt.
[2]) Ber. **46**, 1178 (1913).

nach der Vorschrift von Kamm und Marvel[1]) hergestellt, Sdp. 116—120°. Das Grignardreagens aus Isoamylbromid, Magnesium und Äther ließen wir auf Verbanon nach den Angaben von Wienhaus und Schumm[2]) einwirken.

In einem Zerstörungskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler (beide Öffnungen mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen) wurden 80 ccm sorgfältig gereinigter und getrockneter Äther, mit 15 g Isoamylbromid vermischt, auf 2,4 g Magnesiumspäne gegossen. Nach wenigen Minuten begann eine sichtbare Reaktion, die durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser gemäßigt wurde. Nachdem der Äther auch ohne Kühlung zu sieden aufgehört hatte, wurden aus dem Tropftrichter 5 g Verbanon, in der doppelten Menge Äther gelöst, zugegeben. Da keine erhebliche Erwärmung eintrat, wurde gleich nach dem Zusatze des Ketons auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und darauf die Reaktionsflüssigkeit die Nacht über sich selbst überlassen. Durch die Flüssigkeit wurde Wasserdampf geleitet, wobei ein Öl überging, das nicht weiter untersucht wurde. Der Kolbenrückstand von der Wasserdampfdestillation wurde angesäuert und ausgeäthert; eine geringe Menge Öl blieb nach dem Verdunsten des Äthers zurück, das in der Hauptsache aus hochsiedenden Anteilen bestand. Die Vakuumdestillation lieferte 2 Fraktionen:

Vorlauf 50—110°$_{9\,mm}$, Hauptfraktion 110—150°$_{8\,mm}$.

Die Hauptfraktion wurde nochmal bei 8 mm D destilliert:

Vorlauf 100—120°, Hauptfraktion 120—125°.

Die so gereinigte Fraktion vom Sdp. 120—125$_{8\,mm}$ (= 0,8 g) stellte ein dickflüssiges, farb- und geruchloses Öl dar, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Die Vorläufe rochen mehr oder minder nach Amylalkohol und auch terpenartig. Die physikalischen Daten der Hauptfraktion (Sdp. 120—125$_{8\,mm}$) waren: $d_{19°} = 0{,}93424$, $n_{D_{19,4°}} = 1{,}48150$, Mol.-Refr. = 68,29, ber. für $C_{15}H_{28}O = 68{,}99$ (+ Inkrement für den Vierring). Das dickflüssige Öl setzte allmählich einen hellen Tropfen ab, der kry-

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 299 (1920).
[2]) Ann. Chem. **439**, 20 (1924).

stallinisch erstarrte. Der feste Anteil wurde so weit als möglich von dem flüssigen getrennt. Die Mikroanalyse der beiden Anteile gab folgende Werte (ausgeführt von Herrn Herrler, Physiolog. chemisches Institut d. Univ. Leipzig):

I. Analyse des festen Anteiles

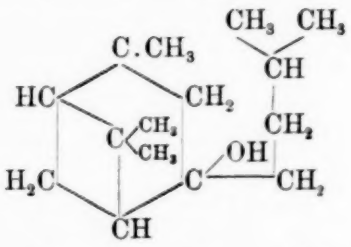
3,875 mg Subst.: 11,70 mg CO_2 und 4,230 mg H_2O.

II. Analyse des flüssigen Anteiles

3,896, 4,310 mg Subst.: 11,380, 12,610 mg CO_2, 4,300, 4,800 mg H_2O.

Ber. für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{28}O$	I.	II.	
C 80,35%	78,57%	79,66%	79,79%
H 12,50%	12,21%	12,35%	12,46%

Die Analysen des flüssigen Anteiles (II) stimmen verhältnismäßig gut auf eine Verbindung $C_{15}H_{28}O$, deren Strukturformel nach dem Gange der Synthese folgende sein muß:



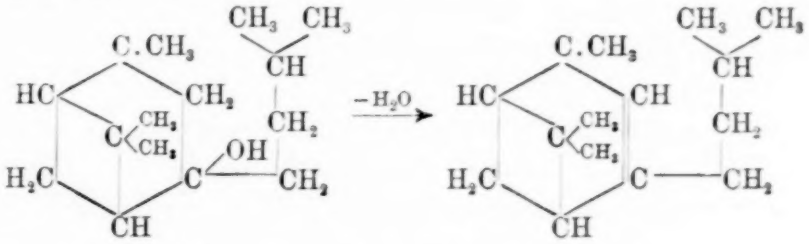
Der Versuch, aus diesem tertiären Alkohol Wasser abzuspalten, wurde in folgender Weise ausgeführt. Der Rest des dicklichen Öles (II = 0,7 g) wurde in einem kleinen Rundkolben mit 3,5 g $KHSO_4$ langsam bis auf 175° im Ölbade erhitzt; als sich weißliche Dämpfe entwickelten, wurde der Versuch abgebrochen. Das Reaktionsprodukt, das einen brenzlichen, stechenden Geruch zeigt, wurde mit Wasserdampf übergetrieben, es ging ein hellgelbliches Öl über, das einige wenige weißliche Partikelchen enthielt. Nach Abtrennung des Öles im Scheidetrichter wurde es in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Es ging bei etwa $135^0_{17\,mm}$ als schwachgelbliches Öl über, das fast ohne Geruch war.

3,955 mg Subst.: 12,360 mg CO_2, 4,190 mg H_2O.

$C_{15}H_{26}$ Ber. C 87,29 H 12,71 Gef. C 85,23 H 11,85

Wenngleich die Analyse nicht gut auf den zu erwartenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ stimmt, so zeigt sie doch, daß eine H_2O-Abspaltung aus dem tertiären Alkohol eingesetzt hat. Die

geringe Substanzmenge erlaubte nur noch folgenden Versuch. 0,15 g des so erhaltenen Kohlenwasserstoffes wurden aus einer Mikrobürette tropfenweise unter Eiskühlung mit einer Chloroformlösung versetzt, die in 10 ccm 0,12 g Brom enthielt. Brom wurde sofort entfärbt, nach Zugabe von 10 ccm der Bromlösung (= 0,12 g Br) blieb die Farbe 5—10 Minuten lang bestehen, ohne daß HBr-Entwicklung eintrat. Bei weiterer Bromzugabe zu dem eisgekühlten Reaktionsgemische blieb die Farbe lange Zeit bestehen. Daraus ist zu entnehmen, daß der durch Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Alkohol entstandene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ eine Doppelbindung besitzt. Die Wasserabspaltung dürfte vermutungsweise in der folgenden Weise vor sich gegangen sein:



Die synthetischen Versuche werden fortgesetzt.

II.

A. Beitrag zur Kenntnis des chemischen Verhaltens des Isocaryophyllenalkohols[1])

Aus früheren Versuchen war mir die Beständigkeit des des Isocaryophyllenalkohols $C_{15}H_{25}OH$ gegen starke Oxydationsmittel bekannt. Folgender orientierender Versuch soll dies zeigen: 1 g des Alkohols vom Schmp. 90—92° wurde in einer Bombenröhre unter starker Kühlung mit 10 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Als bei langsamem Erhitzen auf 100° keine merkbare Reaktion eintrat, wurde die Bombenröhre zugeschmolzen und diese dann 3 Stunden auf etwa 60°, darauf 2 Stunden auf 90—100° und schließlich 4 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich ziemlicher Druck. Die Säurelösung wurde eingedampft, mehrmals mit rauchender

[1]) Nach dem Bertramschen Verfahren mittels Schwefelsäure und Eisessig dargestellt, Schmp. 95—96°.

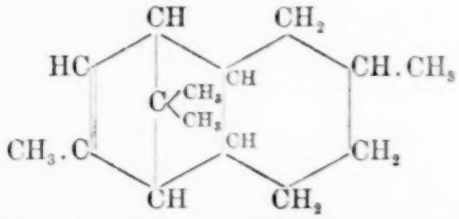
Salpetersäure bei 100° behandelt, die dann durch öfteres Eindampfen mit Wasser entfernt wurde. Mit Sodalösung wurde der Rückstand alkalisch gemacht, wobei bis auf 0,05° sich alles in Wasser löste. Die filtrierte Lösung wurde zur Trockne eingedampft und in 50% Sprit gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat eingedunstet. Die wäßrige Lösung, die gegen Lackmus schwach alkalisch reagierte, gab weder mit $BaCl_2$ noch mit $ZnSO_4$ noch Uranylacetat Niederschläge, dagegen mit Pb-acetat eine kräftige gelbe Fällung, die getrocknet 1,1 g betrug und mikrokrystallinische Struktur zeigte. Auf weitere Untersuchung wurde vorläufig verzichtet.

Auch gegen Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erwies sich Isocaryophyllenalkohol ähnlich beständig wie Cedren, das 1927 von P. Hille und mir durch Braunstein und 50% Schwefelsäure zu o-Phthalsäure oxydiert wurde[1]).

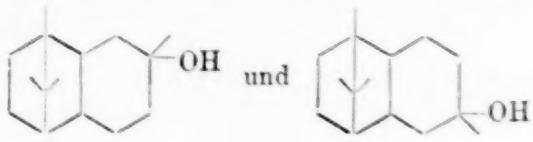
Bromierung des Isocaryophyllenalkohols

1. Versuch. 4,4 g Isocaryophyllenalkohol vom Schmp. 92 bis 94° wurden in Eisessiglösung mit 6,4 g Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, unter Zusatz eines Körnchens Jod in einem Eikolben mit eingeschliffenem Steigrohr zum Sieden erhitzt. Da eine HBr-Entwicklung nicht einsetzte, wurde noch etwas Jod als Katalysator hinzugegeben und wieder zum Sieden erhitzt, worauf nach einiger Zeit sich Bromwasserstoff entwickelte.

[1]) Dies. Journ. **117**, 298 (1927). Auf Grund dieser Versuche stellte ich folgende Formel für Cedren auf:



W. Treibs veröffentlichte 1935 (Ber. **68**, 1041) die Ergebnisse seiner Oxydationsversuche beim Cedren, ohne unsere Arbeit mit einem einzigen Worte zu erwähnen. Er stellte für das Cedrol, den tertiären Alkohol des Cedrens, folgende in Frage kommenden Formeln auf:



Nach 3-stündigem Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit wurden noch 3,2 g Brom, in Eisessig gelöst, zugegeben. Die Gesamtmenge an Brom betrug danach 9,6 g, entsprechend 6 Atomen Brom. Nach 3-stündigem Sieden der Flüssigkeit war eine merkliche Entwicklung von HBr nicht mehr zu beobachten. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen und mit Soda alkalisiert. Der sich abscheidende halbfeste braune Klumpen wurde mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und die Ätherlösung nach dem Trocknen derselben verdunstet. Die braune Krystallmasse betrug nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen auf Ton 3,7 g. Durch öfteres Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 61°. Eine Mischprobe mit reinem Isocaryophyllenbromid vom Schmp. 61—62° gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Eine Brombestimmung nach Carius lieferte folgenden Wert.

0,0994 g Subst.: 0,0655 g AgBr = 0,02787 g Br = 28,04 % Br.

$C_{15}H_{25}Br$ Ber. Br 28,07 Gef. Br 28,01

Mithin gab Isocaryophyllenalkohol mit überschüssigem Brom nur das einfach bromierte Isocaryophyllenbromid.

2. Versuch. Bei diesem (= b) und dem folgenden Versuche (= c) war die Anordnung die gleiche wie beim ersten, nur mit dem Unterschiede, daß in dem einen Falle (= b) die 50 Atomen entsprechende Menge Brom zugegeben wurde, in dem anderen Falle (= c) die 52 Atomen entsprechende. Die Versuche waren in 5 bzw. 6 Tagen beendet. Einzelheiten der Darstellung mögen übergangen werden. Bei dem Versuch b wurden aus 4,4 g Isocaryophyllenalkohol vom Schmp. 92—94° 10,9 g hellbraun gefärbtes trocknes Bromprodukt erhalten, dessen Bromgehalt, nach Pringsheim bestimmt, 59,28 % betrug. Eine Bromverbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}Br_4$ enthält 61,3 % Br, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{23}B_3$ 54,17 % Br. Danach scheint es sich um ein unreines Tribromprodukt oder ein nicht sehr beständiges Tetrabromprodukt zu handeln.

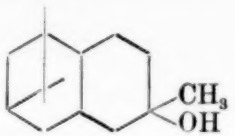
Bei dem Versuch c) wurden aus 4,4 g Isocaryophyllenalkohol 10 g eines bräunlichen Bromproduktes erhalten, beigemengt war noch etwas Monobromessigsäure, die sich beim Bromierungsprozesse aus Essigsäure gebildet hatte. Sie war trotz Auswaschen mit Wasser und ammoniakhaltigem Wasser

nicht vollständig zu entfernen. Brombestimmungen nach Pringsheim ergaben einen Bromgehalt von 58,25%, es lag also ein unreines Tetra- oder Tribromprodukt vor. Aus dieser Bromverbindung wurden durch Erhitzen derselben mit 50% Sodalösung auf 100° nur etwa 2 Atome Brom herausgelöst. Läßt man 20% alkoholische Kalilösung 4 Stunden lang in der Siedehitze auf die Bromverbindung einwirken, wurde ein Produkt mit einem Gehalt von 22,50% Br erhalten. Diese bromärmere Verbindung war durch ihre glatte Löslichkeit in verdünnter Natronlauge ausgegeichnet, aus der Natronlösung durch überschüssige Säure wieder fällbar. Amylalkoholische Kalilösung löste aus dem Tetra- bzw. Tribromprodukt fast das gesamte Brom in der Siedehitze heraus.

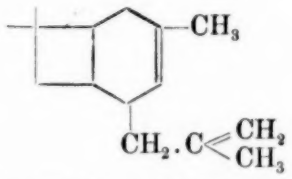
Die Tetra- oder Tribromverbindung war in Petroläther zum größeren Teil unlöslich, der unlösliche Anteil erstarrte nach Wochen zu warzenförmigen Krystallen, die in zäher Masse eingebettet waren. In der Annahme, daß das Bromprodukt aus zwei verschiedenen Bromverbindungen zusammengesetzt sein könnte, wurde es im Soxhletapparat mit leicht siedendem Petroläther erhitzt und dadurch in einen in Petroläther löslichen und unlöslichen Anteil zerlegt; alle beide besaßen einen Bromgehalt von 55,80%. Untersuchungen über die Abspaltung des gesamten Broms stehen noch aus.

Bei der großen Beständigkeit des Isocaryophyllenalkohols gegen oxydierende Mittel ist anzunehmen, daß das Kohlenstoffgehalt, welches dem Isocaryophyllenalkohol, Isocaryophyllenchlorid usw. zugrunde liegt, ein festgefügtes sein muß. Das Verhalten des Alkohols erinnert an das des Cedrens gegen Braunstein aus 50% Schwefelsäure in der Siedehitze. Bekanntlich wird der optisch inaktive Isocaryophyllenalkohol vom Schmp. 95—96° aus Caryophyllen durch Erhitzung mit Schwefelsäure–Eisessig gewonnen. Die verdünnte Schwefelsäure wird es sein, die das bicyclische System entscheidend beeinflußt, nicht aber in dem Sinne, wie Henderson, Mc Crone und Robertson[1]) annehmen, daß dem β-Caryophyllenalkohol (durch Einwirkung eines Gemisches von Äther–Schwefelsäure auf Caryophyllen gewonnen) die folgende Strukturformel zukommen soll:

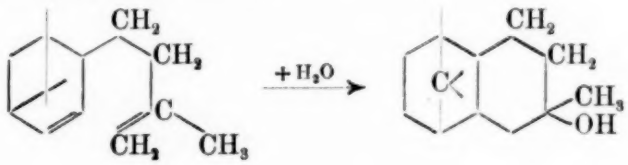
[1]) Journ. chem. Soc., London **1929**, S. 1368.



Ebenso dürfte die 1935 von Ruzicka[1]) für Caryophyllen aufgestellte Formel



den Übergang des bicyclischen Kohlenwasserstoffes in ein tricyclisches System nur gezwungen erklären. Der Ringschluß würde sich nach der von mir aufgestellten γ-Caryophyllenformel zwangloser gestalten:



B. Über Schmelzpunktserscheinungen in der Caryophyllenreihe

Wenn man Isocaryophyllenchlorid (Schmp. 63°) mit Isocaryophyllenbromid (Schmp. 61—62°) mischt und den Schmelzpunkt dieses Gemisches bestimmt, so erweicht die Substanz bei 58° etwas, um dann glatt bei 60° zu schmelzen. Verfährt man in der gleichen Weise mit α-Caryophyllennitrosobromid (Schmp. 144—145°) und α-Bromcaryophyllennitrosochlorid (Schmp. 146°), so zeigt das Gemisch einen Schmelzpunkt von 143,5°[2]). Es sind bis jetzt in der chemischen Literatur nur sehr wenige Fälle bekannt geworden, bei denen man eine so geringfügige Schmelzpunktserniedrigung bei Gemischen chemisch verschiedener, aber gleich schmelzender Körper krystalliner Struktur beobachtet hat.

Für die bereitwillige Unterstützung vorliegender Arbeit habe ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 509 (1935).

[2]) Dies. Journ. **90**, 333 (1914).

Aus den Arbeiten des analytischen Laboratoriums des Woroschilow-Forschungsinstituts für Halbprodukte und Farbstoffe, Moskau (U.S.S.R.)

Die Nebenreaktionen bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe

Über die Rolle des zweiwertigen Eisensalzes im Reduktionsprozeß

Von **K. G. Misutsch**

(Eingegangen am 29. Februar 1936)

Bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren durch Zinn, Zink und einige andere Metalle erhält man, außer den Aminen, deren Halogensubstituenten in Ortho- und Parastellung zur Amingruppe[1]). In den Arbeiten von Stelzner[2]), Bamberger[3]), Blanksma[4]) wird die Entstehung der Halogensubstituenten der Amine durch die Umgruppierung des im Reduktionsprozeß aus Arylhydroxylamin und Halogenwasserstoffsäure gewonnenen hypothetischen N-Halogenamins erklärt.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß bei der Durchführung der Reduktion mittels Halogenwasserstoffsäuren (HF, HCl, HBr) die Anwesenheit zweiwertigen Eisensalzes die Bildung von Halogensubstituenten des Amins ausschließt, und klargelegt, welche Rolle die Eisensalze in diesem Prozeß spielen.

Die Bedingungen, unter denen das Studium der Wirkung des Eisens erfolgte, können als optimal für die Bildung von Halogensubstituenten der Amine angesehen werden, nämlich:

---

[1]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 619, Berlin 1931.

[2]) Stelzner, Ber. **29**, 306 (1896).

[3]) Bamberger, Ber. **28**, 251 (1895); **35**, 3697 (1902).

[4]) Blanksma, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 463; Dikshoorm, Rec. Trav. chim. Pays-Bas (4) **48**, 148 (1924).

ein im Laufe einiger Stunden „verzögerter" Metallzusatz und eine in Anwesenheit eines Überschusses von Halogenwasserstoffsäure durchgeführtes Sieden (Blanksma). Unter diesen Bedingungen gewannen wir bei der Reduktion von Nitrobenzol Amine, die bis 61% an Halogensubstituenten enthielten. Dagegen konnte bei der Reduktion von Nitrobenzol unter denselben Bedingungen, jedoch in Anwesenheit von Eisenoxydulsalz, die Menge der Halogensubstituenten der Amine bis auf Null herabgesetzt werden, je nach der Menge des zugesetzten Eisens.

Tabelle

Wirkung des Eisens auf die Menge der bei der Reduktion von Nitrobenzol entstehenden Ortho- und Para-Halogenaminen

Nr. des Versuchs	Auf 1 Mol. Nitrobenzol entnommen an Eisenoxydulsalz in Molen	In Anilin gefunden an Halogenanilin in %	Reduktionsmittel
1	0	61,0	Sn + HCl
2	0,25	3,1	Sn + HCl
3	1,0	0	Sn + HCl
4	0	44,85	Sn + HBr
5	0,25	5,9	Sn + HBr
6	1,0	0	Sn + HBr
7	0	57,2	$SnCl_2$ + HCl
8	0,25	5,9	$SnCl_2$ + HCl
9	1,0	0	$SnCl_2$ + HCl

Für die Reduktion von 5 g Nitrobenzol wurden 100 ccm 6,86 n-Halogenwasserstoffsäure (HF, HCl, HBr) und metallisches Zinn im Betrage von 7,5 g oder eine äquivalente Menge von $SnCl_2 . 2H_2O$ „Kahlbaum" pro anal. verwandt. In einen 500 ccm fassenden Kolben bringt man 5 g Nitrobenzol, 50 ccm Eisessig und 100 ccm einer 6,86 n-HBr-Lösung. Der Inhalt des Kolbens wird bis zu schwachem Sieden erhitzt, und im Laufe von 7 Stunden 7,5 g Zinn in Gestalt feiner Späne zugesetzt. Nach Zusatz des Zinns wurde der Inhalt des Kolbens 30 Min. lang gekocht. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach der Extraktion zurückgebliebene Rest wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die Menge des ermittelten Dibenzoylderivats des 4-Aminophenols betrug 0,1 g.

Der Ätherauszug wurde mit 2,5% Salzsäure extrahiert und der gesamte Amingehalt nach der Diazotierungsmethode

bestimmt. Ist der Gesamtgehalt an Aminen bekannt, bestimmt man die Menge der Halogensubstituenten des Amins nach Francis und Hill[1]), denen zufolge zur Bromierung der Ortho- und Para-Anilinsubstituenten 4 g eines Bromäquivalents erforderlich sind, während Anilin eines Bromäquivalents von 6 g bedarf.

Nach der Diazotierungsmethode wurden in Umrechnung auf Anilin 3,310 g an Aminen gefunden, nach der Bromierungsmethode 2,815 g. In Umrechnung auf Monobromderivate wurden Bromderivate des Anilins im Betrage von 44,85% gefunden. Das aus dem Amingemisch ausgeschiedene Bromanilin wurde auf Grund der Schmelztemperatur von 64—65° C als 4-Bromanilin identifiziert.

Aus dem Ätherrest wurden gelbliche, ölige Tropfen ausgeschieden, deren Menge 0,13 g betrug. Sie wurden als Azoxybenzol bestimmt. Die unter denselben Bedingungen in Anwesenheit von 8,76 g $FeBr_2$ durchgeführte Analyse der Reduktionsprodukte des Nitrobenzols zeigte:

a) daß bei der Benzoylierung des alkalischen Restes sich kein Benzoylderivat bildete.

b) In der nach oben beschriebener Methode analysierten salzsauren Aminlösung wurden in Umrechnung auf Anilin nach der Diazotierungsmethode 3,457 g Amine gefunden und nach der Bromierungsmethode 3,453 g.

Die Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden gewonnenen Analysenergebnissen des Amingemisches weist auf die Abwesenheit eines Bromsubstituenten des Anilins hin. Das Produkt wurde benzoyliert. Aus der Schmelztemperatur des nicht umkrystallisierten Benzoylderivats von 163–164° C wurde auf Anilin geschlossen.

c) Nach Verdampfung des Ätherrestes wurde eine 0,04 g betragende Menge gelber öliger Tropfen gefunden, jedoch nicht weiter untersucht. Unter der Annahme, daß die Entstehung der Halogensubstituenten der Amine bei der Reduktion von Nitroverbindungen, der Hypothese Stelzner-Bamberger-Blanksma gemäß, durch die Bildung des hypothetischen

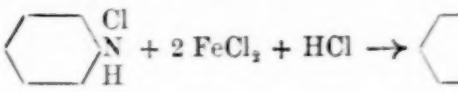
[1]) Francis u. Hill, J. ann. chem. Soc. **46**, 2498 (1924); Day et Taggert, Ind. and Engin. chem. **20**, 545 (1928).

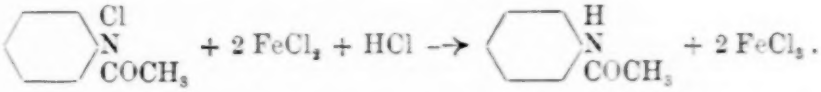
N-Haloidamins erfolgt, wurde der Mechanismus der Reaktion in Anwesenheit von Eisen an dem relativ stabilen N-Acetylderivat des N-Chloramins untersucht.

Wir stellten fest, daß beim Zusatz einer Alkohollösung von N-Chloracetanilid zu einer Eisenchlorürlösung in verdünnter Salzsäure eine Reduktion des N-Chloracetanilids zu Acetanilid erfolgt (ohne Bildung eines Halogensubstituenten), unter gleichzeitigem Übergang des Eisens in den dreiwertigen Zustand.

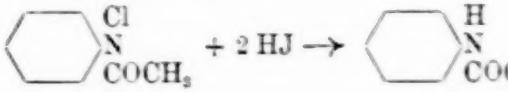
Ein unter gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von Eisenchlorür durchgeführter Parallelversuch ergab eine quantitative Verwandlung des N-Chloracetanilids in ein Gemisch von Ortho- und Para-Chloracetaniliden. Eine nach Hydrolyse der Acetylgruppe ausgeführte Analyse der entstandenen o- und p-Chloraniline erwies in letzteren die Abwesenheit jeder Spur nicht substituierten Anilins.

Die in Anwesenheit von Fe·· erfolgenden Reaktionen können in folgender Weise ausgedrückt werden:





Es ist interessant, diesen Ergebnissen die bei der Reduktion von Nitroverbindungen im Milieu von Jodwasserstoffsäure erfolgende Bildung nicht substituierter Amine gegenüberzustellen, ebenso wie die Wirkung von N-Chloracetanilid auf eine saure Jodkaliumlösung und die dadurch hervorgerufene Bildung nicht substituierten Acetanilids bei gleichzeitiger quantitativer Jodausscheidung:



In der Fähigkeit zweiwertigen Eisens, unter dem Einfluß unausgeschiedener Zwischenreduktionsprodukte (in vorliegender Untersuchung N-Chlor-, N-Bromanilin) in dreiwertiges Eisen überzugehen, bei gleichzeitiger Reduktion des N-Haloidamins zum Amin, liegt eben die Erklärung der Tatsache, daß bei der Reduktion mit metallischem Eisen im Milieu von Halogen-

wasserstoffsäuren, im Gegensatz zu einer Reihe anderer Metalle, keine Bildung von Halogensubstituenten der Amine zu beobachten ist.

Die festgestellte Gesetzmäßigkeit hat allgemeine Gültigkeit nicht nur für Nitrobenzol, sondern auch für andere aromatische Nitroverbindungen.

Die Untersuchung von Produkten verzögerter Reduktion hat erwiesen, daß in sämtlichen Fällen neben einer großen Menge von Halogensubstituenten der Amine geringe Mengen von Para-Aminophenol und Azoxyverbindungen entstehen.

Der große Unterschied in der Menge der entstehenden Halogensubstituenten der Amine und der Summe der Oxyamine und Azoxyverbindungen kann einerseits durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Phenylhydroxylamin und der Salzsäure erklärt werden, andererseits durch die verschiedenen Geschwindigkeiten bei Verwandlung des Phenylhydroxylamins in Para-Aminophenol und des N-Halogenamins in Halogenanilin.

Schlußfolgerungen

1. Die Anwesenheit von zweiwertigen Eisensalzen bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe verhindert die Entstehung von Halogensubstituenten der Amine.

2. Der Mechanismus der hierbei erfolgenden Reaktion besteht in der Oxydation doppelwertigen Eisens durch ein als Zwischenprodukt entstandenes N-Halogenamin unter gleichzeitiger Reduktion des N-Halogenamins zu einem Amin.

3. Es wird die besondere Stellung des Eisens unter den anderen bei der Reaktion angewandten Metallen klargelegt.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 3. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany